КУРС ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ I

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
1970

Я. И. ГЕРАСИМОВ, В. П. ДРЕВИНГ,
Е. Н. ЕРЕМИН, А. В. КИСЕЛЕВ, В. П. ЛЕБЕДЕВ,
Г. М. ПАНЧЕНКОВ, А. И. ШЛЫГИН

КУРС ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ПОД ОБЩЕЙ РЕДАКЦИЕЙ
чл.-корр. АН СССР проф. Я. И. ГЕРАСИМОВА

ТОМ I

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ, ИСПРАВЛЕННОЕ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов химических факультетов университетов



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
МОСКВА 1970

УДК 541.1(075.8)
Г 37

Герасимов Я. И. и др. **Курс физической химии, т. I.**

Книга является первым томом учебного пособия «Курс физической химии». В этом томе излагаются основы химической термодинамики, термодинамика растворов, учение о химическом и гетерогенных равновесиях, учение о поверхностных явлениях и адсорбции.

Книга предназначается для студентов химических факультетов университетов. Она будет также полезна для аспирантов и преподавателей физической химии.

2-5-4
150-69

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к первому изданию 9
Введение 11

§ 1. Предмет физической химии. Ее значение 11
§ 2. Краткий очерк истории развития физической химии 13
§ 3. Разделы физической химии. Методы исследования 17
§ 4. Международная система единиц СИ 20

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Глава I. **Первый закон термодинамики** 23

§ 1. Энергия. Закон сохранения и превращения энергии 23
§ 2. Теплота и работа 25
§ 3. Предмет, метод и границы термодинамики 25
§ 4. Эквивалентность теплоты и работы 28
§ 5. Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики 30
§ 6. Равновесные процессы. Максимальная работа 33
§ 7. Уравнения состояния. Термические коэффициенты 36
§ 8. Калорические коэффициенты 38
§ 9. Работа различных процессов. Цикл Карно 40
§ 10. Теплоемкость 46
§ 11. Энтальпия 48
§ 12. Применение первого закона термодинамики к идеальным газам . . . 50

Глава II. **Термохимия** 54

§ 1. Теплоты химических реакций. Закон Гесса 55
§ 2. Теплоты образования химических соединений 59
§ 3*. Цикл Борна — Хабера 62
§ 4*. Некоторые термохимические закономерности 63
§ 5. Энергия химических связей 65
§ 6*. Теплоты растворения 67
§ 7. Зависимость теплоты процесса от температуры (уравнение Кирхгоффа) 68
§ 8*. Калориметрия 72

Глава III. **Второй закон термодинамики** 74

§ 1. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы 74
§ 2. Второй закон термодинамики 75
§ 3. Теоремы Карно 77

§ 4*. Термодинамическая шкала температур . . . 81
§ 5. Энтропия . . . 83
§ 6. Методы расчета энтропии . . . 87
§ 7. Постулат Планка. Абсолютные значения энтропии . . . 91
§ 8. Статистический характер второго закона термодинамики . . . 97
§ 9*. Об аксиоматике второго закона термодинамики . . . 103
§ 10*. Термодинамика неравновесных процессов . . . 104

Глава IV. **Характеристические функции. Приложения второго закона термодинамики** . . . 108

§ 1. Изохорно-изотермический потенциал . . . 108
§ 2. Изобарно-изотермический потенциал . . . 111
§ 3. Уравнение максимальной работы (уравнение Гиббса—Гельмгольца) 113
§ 4. Термодинамические потенциалы. Характеристические функции. Условия равновесия . . . 115
§ 5. Некоторые применения термодинамических потенциалов. Внутреннее давление . . . 119
§ 6. Термодинамические потенциалы идеальных и реальных газов . . . 122
§ 7. Летучесть . . . 124
§ 8. Фазовые переходы. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса . . . 130
§ 9. Фазовые переходы первого рода. Плавление. Испарение . . . 132
§ 10*. Фазовые переходы второго рода . . . 135
§ 11. Зависимость давления насыщенного пара от температуры . . . 136
§ 12*. Влияние посторонних газов на давление насыщенного пара . . . 143
§ 13*. Эффект Джоуля — Томсона. Дросселирование газов . . . 144
§ 14. Закон смещения равновесия (Правило подвижного равновесия) . . . 147

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

Глава V. **Термодинамика растворов. Газовые смеси (растворы)** . . . 149

§ 1. Растворы (определение). Концентрация . . . 149
§ 2*. О молекулярной структуре растворов . . . 152
§ 3. Межмолекулярное взаимодействие в растворах . . . 153
§ 4. О теориях растворов . . . 157
§ 5. Термодинамика многокомпонентных систем. Химические потенциалы 159
§ 6*. Однородные (гомогенные) функции состава смесей . . . 164
§ 7. Термодинамические функции идеальных растворов газов (смесей идеальных газов) . . . 168
§ 8. Неидеальные растворы газов. Летучесть компонентов раствора . . . 171
§ 9. Ограниченная взаимная растворимость газов . . . 172

Глава VI. **Равновесие: жидкий раствор—насыщенный пар** . . . 174

§ 1. Давление насыщенного пара бинарных жидких растворов . . . 174
§ 2. Закон Рауля. Идеальные растворы. Предельно разбавленные растворы . . . 175
§ 3. Реальные растворы. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля . . . 179
§ 4. Диаграммы равновесия жидкость — пар в бинарных системах. Первый закон Коновалова. Фракционная перегонка . . . 182
§ 5. Температура кипения растворов нелетучих веществ. Эбуллиоскопия 186
§ 6. Второй закон Коновалова. Азеотропные растворы . . . 188
§ 7. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Перегонка с водяным паром . . . 192
§ 8. Активности компонентов раствора . . . 195

§ 9. Коэффициент распределения вещества в двух несмешивающихся растворителях . . . 203
§ 10. Экстракция из растворов . . . 206

Глава VII. **Равновесие жидких растворов с газами и твердыми веществами. Некоторые классы растворов** . . . 208

§ 1. Растворимость газов в жидкостях . . . 208
§ 2. Идеальная растворимость газов . . . 210
§ 3. Зависимость растворимости газов от температуры . . . 212
§ 4. Влияние третьего компонента на растворимость газов . . . 214
§ 5. Совместная растворимость нескольких газов . . . 214
§ 6. Идеальная растворимость твердых веществ . . . 215
§ 7. Отклонения от идеальной растворимости . . . 218
§ 8. Выделение твердого растворителя из растворов. Криоскопия . . . 219
§ 9. Выделение твердых растворов . . . 223
§ 10*. Зависимость растворимости твердых веществ от давления . . . 225
§ 11. Осмотическое давление . . . 226
§ 12. Термодинамика осмотического давления . . . 229
§ 13*. Некоторые классы реальных растворов . . . 234
§ 14. Термодинамические свойства растворов высокомолекулярных веществ . . . 239

УЧЕНИЕ О ХИМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ (ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА)

Глава VIII. **Химические равновесия в газах и растворах** . . . 247

§ 1. Химическое равновесие. Условия химического равновесия . . . 247
§ 2. Закон действия масс . . . 250
§ 3. Изобарный потенциал химической реакции . . . 254
§ 4. Равновесие реакций, протекающих в газовой фазе без изменения числа молекул. Синтез и диссоциация HI . . . 256
§ 5. Равновесие реакций, протекающих в газовой фазе с изменением числа молекул . . . 259
§ 6. Химические равновесия в газах при высоких давлениях . . . 266
§ 7. Гомогенные химические равновесия в жидкой фазе . . . 269
§ 8. Изучение химических равновесий в растворах методом исследования распределения растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями . . . 273
§ 9. Гетерогенные химические равновесия . . . 277
§ 10. Равновесия реакций изотопного обмена . . . 281
§ 11. Стандартные изобарные потенциалы реакций. Комбинирование равновесий . . . 282
§ 12. Экспериментальные методы определения констант равновесия газовых и гетерогенных газовых реакций . . . 285

Глава IX. **Зависимость химического равновесия от температуры** . . . 288

§ 1. Влияние температуры на химическое равновесие . . . 288
§ 2. Зависимость изобарного потенциала реакции и константы равновесия от температуры . . . 290
§ 3*. Графическое комбинирование равновесий. Доменный процесс . . . 296
§ 4. Применение третьего закона термодинамики для расчета химических равновесий. Тепловой закон Нернста . . . 298
§ 5. Приложение теплового закона Нернста к химическим превращениям 301

§ 6*. Расчеты термодинамических величин для реакций между твердыми телами постоянного состава . . . 304
§ 7. Некоторые приближенные методы расчета химических равновесий . 306

Глава X. **Статистический метод расчета термодинамических величин** . . . 309

§ 1. Статистические основы метода . . . 309
§ 2. Связь между суммой состояний и термодинамическими функциями 313
§ 3. Вычисление сумм состояний и энтропий для отдельных форм движения . . . 315
§ 4. Расчет химических равновесий . . . 322
§ 5*. Термодинамика ядерных реакций . . . 324

ГЕТЕРОГЕННЫЕ ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Глава XI. **Правило фаз Гиббса** . . . 329

§ 1. Равновесие гетерогенных систем . . . 329
§ 2. Правило фаз . . . 333

Глава XII. **Однокомпонентные системы** . . . 337

§ 1. Общая характеристика однокомпонентных систем . . . 337
§ 2. Плоская диаграмма состояния . . . 337
§ 3. Объемная диаграмма состояния . . . 339
§ 4. Диаграмма состояния воды . . . 343
§ 5. Диаграмма состояния серы . . . 344
§ 6. Энантиотропия и монотропия . . . 346
§ 7. Некоторые условия внутреннего равновесия фаз . . . 348

Глава XIII. **Двухкомпонентные системы с одной фазой переменного состава** 353

§ 1. Основные типы объемной и плоской диаграмм . . . 353
§ 2. Системы, не образующие химических соединений . . . 355
§ 3. Термический анализ . . . 359
§ 4*. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем при постоянной температуре . . . 361
§ 5. Системы, образующие химическое соединение, плавящееся конгруэнтно (без разложения) . . . 363
§ 6. Системы, образующие химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно (с разложением) . . . 365
§ 7. Равновесие кристаллогидратов с раствором и паром . . . 368
§ 8. Физико-химический анализ . . . 370
§ 9*. Принцип непрерывности . . . 374
§ 10*. Принцип соответствия . . . 374
§ 11. Сингулярные точки . . . 375

Глава XIV. **Двухкомпонентные системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в конденсированных фазах** . . . 377

§ 1. Системы из двух ограниченно растворимых жидкостей . . . 377
§ 2*. Давление пара над расслаивающимся раствором . . . 379
§ 3. Твердые растворы . . . 381
§ 4. Твердые растворы, компоненты которых взаимно неограниченно растворимы . . . 383
§ 5. Твердые растворы, компоненты которых взаимно ограниченно растворимы . . . 384
§ 6*. Сплавы металлов и их соединений. Интерметаллические соединения 387

§ 7. Дальтониды и бертоллиды . . . 390
§ 8*. Процессы упорядочения в твердых растворах . . . 391
§ 9*. Диаграмма состояния системы железо — углерод . . . 392
§ 10*. Диаграмма состояния системы медь — цинк . . . 395
§ 11*. Диаграмма состояния бинарной силикатной системы . . . 395

Глава XV. **Трехкомпонентные системы** . . . 398

§ 1. Общая характеристика диаграмм состояния трехкомпонентных систем . . . 398
§ 2. Способы изображения состава трехкомпонентных систем . . . 399
§ 3. Объемная диаграмма состояния . . . 401
§ 4. Диаграммы растворимости двух солей с общим ионом . . . 406
§ 5. Ограниченная взаимная растворимость трех жидкостей . . . 409

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ

Глава XVI. **Изотермы адсорбции газов и паров на однородной поверхности** 412

§ 1. Основные понятия . . . 412
§ 2. Типы адсорбционных взаимодействий . . . 414
§ 3. Изотермы адсорбции газов. Уравнение Генри . . . 416
§ 4. Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра. Адсорбция смеси газов 419
§ 5. Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции паров Брунауера, Эммета и Теллера (уравнение БЭТ) . . . 425
§ 6. Проявление притяжений адсорбат — адсорбат. Различные формы изотерм адсорбции паров . . . 430
§ 7. Некоторые экспериментальные методы определения адсорбции газов и паров . . . 431

Глава XVII. **Термодинамическое равновесие поверхностного слоя с объемными фазами. Монослои. Изменения термодинамических функций при адсорбции** . . . 434

§ 1. Общие условия равновесия поверхностного слоя с объемными фазами . . . 434
§ 2. Некоторые частные случаи механического равновесия поверхностного слоя с газообразными и жидкими фазами . . . 439
§ 3. Фундаментальные уравнения для поверхностного слоя. Адсорбционная формула Гиббса . . . 441
§ 4. Применение адсорбционной формулы Гиббса. Поверхностно-активные и инактивные вещества . . . 443
§ 5. Нерастворимые пленки монослоев. Поверхностное давление монослоя. Уравнения состояния монослоя . . . 447
§ 6. Связь между уравнением состояния и изотермой адсорбции . . . 449
§ 7. Изменение свободной энергии при адсорбции . . . 453
§ 8. Энтропия и теплота адсорбции. Изостеры адсорбции. Теплота смачивания . . . 456

Глава XVIII. **Энергия адсорбционных сил и молекулярно-статистический расчет адсорбционных равновесий** . . . 460

§ 1. Энергия адсорбции простых неполярных молекул на неполярном адсорбенте . . . 460
§ 2. Энергия адсорбции сложных неполярных молекул на неполярном адсорбенте . . . 464
§ 3. Электростатические силы при адсорбции . . . 465
§ 4. Водородная связь при адсорбции . . . 468

§ 5. Специфические взаимодействия неполярных молекул, обладающих большими квадрупольными моментами и π-электронными связями, с гидроксильными группами и ионами поверхности адсорбента . . . 471
§ 6. Энергия взаимодействия адсорбат — адсорбат 472
§ 7. Влияние на энергию адсорбции химического модифицирования поверхности 474
§ 8. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбционных комплексов 476
§ 9. Молекулярно-статистический метод расчета адсорбционных равновесий и термодинамических свойств адсорбционных систем 478

Глава XIX. **Адсорбция пористыми адсорбентами. Адсорбция из жидких растворов** 483

§ 1. Пористые адсорбенты корпускулярной, губчатой и кристаллической структуры 483
§ 2. Влияние размеров пор на адсорбцию паров при малых давлениях . 487
§ 3. Влияние размеров пор на адсорбцию паров при больших относительных давлениях. Капиллярная конденсация 490
§ 4. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. Уравнения изотерм адсорбции из растворов 496
§ 5. Влияние на адсорбцию из растворов химической природы поверхности, размеров пор адсорбента и свойств раствора 503
§ 6. Влияние на адсорбцию из растворов температуры и растворимости 507

Дополнение. **Газовая хроматография** 510

§ 1. Введение 510
§ 2. Устройство газового хроматографа и получение хроматограммы. Качественный и количественный анализ 514
§ 3. Идеальная равновесная хроматография 518
§ 4. Изменение давления газа в хроматографической колонке 534
§ 5. Динамические и кинетические причины размывания хроматографических полос. Теория тарелок 539
§ 6. Диффузионное и кинетическое размывание хроматографических полос. Зависимость эффективности газохроматографической колонки от скорости газа 544
§ 7. Применение газовой хроматографии к исследованию изотерм адсорбции и активностей растворов 552

Основная литература 558

Приложения 564

1. Универсальные физические константы 564
2. Соотношения между различными единицами измерения энергии . . . 565
3. Основные термодинамические свойства некоторых химических соединений в стандартных условиях (25° С и 1 *атм*) 566
4. Коэффициенты уравнения Темкина и Шварцмана 572
5. Термодинамические функции Планка — Эйнштейна и Дебая 573

Предметный указатель 577

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Настоящее пособие является первым томом «Курса физической химии», подготовленного группой преподавателей кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Первый том «Курса физической химии» включает термодинамику и ее приложения. Главы, посвященные основам термодинамики, термодинамике растворов и химической термодинамике, написаны Я. И. Герасимовым; раздел «Гетерогенные равновесия»— В. П. Древингом; раздел «Поверхностные явления и адсорбция» и дополнение «Газовая хроматография» — А. В. Киселевым.

Второй том этого курса охватывает химическую кинетику, учение о катализе и электрохимию.

В курс не включено учение о строении вещества, так как на химических факультетах оно представлено в виде отдельных учебных дисциплин «Строение молекул» и «Кристаллохимия».

Авторы сознают, что полный объем предлагаемого курса превышает программу университетского общего курса физической химии. Однако они полагают, что их труд может быть использован при изучении физической химии студентами университетов.

Большой объем книги связан в значительной мере с тем, что авторы старались доступно изложить основные положения и их взаимосвязь. Математические выводы проведены достаточно подробно и просто. Авторы полагают, что книга доступна лицам, впервые изучающим физическую химию и обладающим знаниями математики и физики в пределах обычных курсов этих дисциплин на химических факультетах.

Параграфы книги, обозначенные звездочками, могут быть опущены при изучении физической химии по обязательной программе. Этот дополнительный материал, изложенный в такой же мере доступно, как и основная часть курса, может быть использован для более углубленного изучения предмета.

Раздел «Газовая хроматография» написан с учетом запросов студентов, специализирующихся по газовой хроматографии на химических факультетах МГУ и некоторых других университетов.

Текст этого раздела тесно связан с содержанием предшествующих разделов книги, посвященных растворам и адсорбции, и по характеру изложения является введением в данную область, доступным для ознакомившихся с содержанием ряда глав этого тома. Поэтому здесь излагаются в основном лишь термодинамические аспекты газовой хроматографии. По объему материала этот раздел довольно велик, однако авторы, учитывая большое и растущее значение газовой хроматографии для многих проблем химии и химической технологии, включили этот раздел как дополнение к «Курсу физической химии».

При подготовке курса авторам была оказана большая помощь со стороны многих товарищей по работе и специалистов из других институтов. Прочитали отдельные разделы или отдельные главы рукописи первого тома и сообщили ценные замечания, способствовавшие улучшению книги, В. Ф. Байбуз, И. М. Гибало, проф. М. Х. Карапетьянц, проф. В. А. Киреев, проф. П. В. Козлов, В. А. Медведев, Р. С. Петрова, проф. О. М. Полторак, проф. В. К. Семенченко, проф. С. М. Скуратов, проф. К. Х. Хомяков, проф. М. И. Шахпаронов, К. Д. Щербакова. Авторы приносят этим лицам сердечную благодарность.

Книга многим обязана внимательному критическому разбору, который провели рецензенты рукописи — коллектив кафедры физической химии Ленинградского государственного университета во главе с членом-корреспондентом АН СССР проф. Б. П. Никольским и проф. В. А. Шушуновым. Авторы выражают им свою благодарность.

Авторы благодарят ст. научн. сотр. А. А. Лопаткина за помощь при подготовке рукописи к печати.

Авторы будут благодарны всем читателям книги, которые сообщат о замеченных недостатках и упущениях.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Предмет физической химии. Ее значение

Химические реакции всегда связаны с разнообразными физическими процессами: теплопередачей, поглощением или излучением электромагнитных колебаний (свет), электрическими явлениями и др. Так, смесь веществ, в которой протекает какая-либо химическая реакция, выделяет энергию во внешнюю среду в форме теплоты или поглощает ее извне. Поглощение света фотографической пленкой вызывает в ней химический процесс образования скрытого изображения. Химические реакции, протекающие в аккумуляторах между электродами и раствором, являются причиной возникновения электрического тока. При повышении температуры вещества увеличивается интенсивность колебательных движений внутри молекул, и связь между атомами в молекуле ослабляется; после перехода известной критической границы происходит диссоциация молекулы или взаимодействие ее с другими молекулами при столкновении, т. е. химический процесс. Число аналогичных примеров легко увеличить. Во всех случаях имеет место тесная связь физических и химических явлений, их взаимодействие.

Взаимосвязь химических и физических явлений изучает *физическая химия**. Эта быстро развивающаяся отрасль химии является пограничной между химией и физикой. Пользуясь теоретическими и экспериментальными методами обеих наук, а также и своими собственными методами, физическая химия занимается многосторонним исследованием химических реакций и сопутствую-

* О химической и физических формах движения материи (о химических и физических явлениях) часто говорят так, как будто эти различные формы движения (различные явления) всегда легко определять и различать при изучении сложных их сочетаний. На самом же деле встречаются и такие процессы и явления, которые по своему существу являются промежуточными между химическими и молекулярно-физическими. Отдельные из таких явлений можно расположить в непрерывный ряд от чисто молекулярно-физических к чисто химическим. Таковы взаимодействия составных частей в растворах и взаимодействие адсорбированного вещества с веществом адсорбента. Очевидно, для этих групп явлений характерны формы движения материи, переходные от физических к химической. Такие явления, естественно, в первую очередь должны считаться объектами изучения физической химии.

щих им физических процессов. Поскольку, однако, и многостороннее исследование никогда не является полным и не охватывает явление всесторонне, исчерпывающим образом, постольку законы и закономерности физической химии, как и других естественных наук, всегда упрощают явление и не отражают его полностью.

Быстрое развитие и растущее значение физической химии связаны с ее пограничным положением между физикой и химией. Физическая химия, как пограничная наука, охватывает изучаемые ею явления с нескольких сторон, учитывая диалектический характер их взаимосвязи и взаимодействия, и таким путем познает сложные и взаимосвязанные явления материального мира. Аналогичными физической химии в этом отношении являются такие пограничные и быстро развивающиеся области естествознания, как биохимия и биофизика, геохимия и геофизика, астрофизика, значение которых непрерывно возрастает. Связь и взаимодействие этих наук с физической химией также велики.

Физическая химия уделяет главное внимание исследованию законов протекания химических процессов во времени и законов химического равновесия. Закономерности течения химических реакций познаются во все большей мере на основе изучения «элементарных актов», т. е. единичных конкретных взаимодействий отдельных молекул (ионов, атомов) между собой и с элементарными частицами и излучением.

Основная общая задача физической химии — предсказание временного хода химического процесса и конечного результата (состояния равновесия) в различных условиях на основании данных о строении и свойствах молекул веществ, составляющих изучаемую систему.

Современные неорганическая, аналитическая и органическая химии все в большей мере пользуются физико-химическими закономерностями и методами для разрешения общих и конкретных проблем, стоящих перед ними.

Сюда относится в первую очередь изучение закономерностей протекания и равновесия отдельных классов химических реакций и связь этих закономерностей с особенностями внутреннего строения молекул отдельных групп химических соединений. В этих направлениях разграничение между физической химией, с одной стороны, и другими разделами химии, с другой, практически исчезло. Именно эти направления являются важнейшими для количественного обоснования новых конкретных технологических процессов и усовершенствования используемых.

Очевидно, что знание условий протекания химической реакции приводит к возможности управлять химическим процессом, т. е. обеспечить наиболее быстрое и полное проведение интересующих технику реакций в нужном направлении и при условиях, наиболее приемлемых для заводских масштабов. Такие важнейшие процессы химической технологии, как синтез и окисление аммиака, контактное получение серной кислоты и многие другие всецело основаны на результатах физико-химического изучения этих реакций. Велико и постоянно возрастает значение физико-химических исследований в развитии химической промышленности (основной органический синтез, нефтехимия, производство пластических масс и химического волокна и др.). Важную роль играют физико-химические исследования и для многих других отраслей народного хозяйства (металлургии, нефтяной промышленности, производства строительных материалов, сельского хозяйства), а также для медицины и др.

Из сказанного вытекает значение физической химии как важной учебной дисциплины, изучению которой уделяют большое внимание в химических, химико-технологических, горнометаллургических, сельскохозяйственных и других высших учебных заведениях.

§ 2. Краткий очерк истории развития физической химии

Термин «физическая химия» и определение этой науки впервые были даны М. В. Ломоносовым, который в 1752—1754 гг. читал студентам Академии наук курс физической химии и оставил рукопись этого курса «Введение в истинную физическую химию» (1752). Ломоносов выполнил многие исследования, темы которых соответствуют составленному им же «Плану к курсу физической химии» (1752) и программе экспериментальных работ: «Опыт физической химии» (1754). Под его руководством проводился также студенческий практикум и дипломные работы по физической химии.

Ломоносов дал следующее определение физической химии: «физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях». Это определение близко современному.

Ломоносову принадлежит открытие закона постоянства веса при химических реакциях. Он сформулировал закон сохранения движения, создал стройную и ясно изложенную качественную кинетическую теорию материи и объяснил теплоту как проявление движения молекул. Ломоносов выполнил также ряд других исследований по физике и химии.

Хотя в течение последующего столетия физическая химия не обособилась в отдельную науку и самый термин «физическая химия» не использовался, но многие крупные физики и химики вели исследования, которые следует отнести к физической химии, как она определяется в наше время. В результате этих исследований было сделано много важных открытий и обобщений. Можно указать на открытие адсорбции газов (Шееле в Швеции, 1773 г. и Фонтана во Франции, 1777 г.) и адсорбции из растворов

(Т. Е. Ловиц в Петербурге, 1785 г.), открытие каталитических реакций в начале XIX века Деви и Тенаром и установление представления о катализе Берцелиусом (1835). Основы электрохимии были заложены исследованиями по гальваническим элементам, электролизу и переносу тока в электролитах, проведенными Вольта, В. В. Петровым, Деви, Т. И. Гротгусом и Фарадеем. Изучение теплот химических реакций было начато Лавуазье и Лапласом (1779—1784) и в дальнейшем привело к установлению основного закона термохимии — закона постоянства сумм теплот (Г. И. Гесс, 1840).

Для развития физической химии огромное значение имело открытие двух законов термодинамики в середине XIX века (Карно, Майер, Гельмгольц, Джоуль, Клаузиус, В. Томсон).

Количество и разнообразие исследований, лежащих в области, пограничной между физикой и химией, постоянно возрастало в середине и в третьей четверти XIX века. Было развито термодинамическое учение о химическом равновесии (Гульдберг и Вааге, Гиббс). Исследования Вильгельми положили начало изучению скоростей химических реакций (химическая кинетика). Исследовался перенос электричества в растворах (Гитторф, Кольрауш), изучались законы равновесия растворов с паром (Д. П. Коновалов) и развивалась теория растворов (Д. И. Менделеев).

Большое значение для оформления физической химии, как особого предмета преподавания, а, отсюда, как и самостоятельной науки, имела деятельность Н. Н. Бекетова и В. Оствальда. Профессор Харьковского университета Бекетов с 1865 г. читал лекции по физико-химии, издал (литографским способом) курс лекций и организовал в Харьковском университете физико-химическое отделение. Вслед за Бекетовым начали преподавание физической химии в других университетах России: Ф. М. Флавицкий (Казань — 1874), В. Оствальд (Юрьев, теперь Тарту, — 1880), И. А. Каблуков (Московский университет — 1886).

Признание физической химии, как самостоятельной науки и учебной дисциплины, выразилось в учреждении в Лейпцигском университете (Германия) в 1887 г. первой кафедры физической химии во главе с Оствальдом и в основании там же первого научного журнала по физической химии. В конце XIX века Лейпцигский университет был центром развития физической химии, а ведущими физико-химиками являлись В. Оствальд, Вант-Гофф, Аррениус и Нернст. К этому времени определились три основных раздела физической химии — химическая термодинамика, химическая кинетика и электрохимия.

Историю физической химии в XX веке нет возможности изложить в кратком очерке. Поэтому будет дана лишь общая характеристика развития физической химии в XX веке. Если для XIX века было характерно изучение свойств веществ без учета структуры и свойств молекул, а также использование термодинамики как основного теоретического метода, то в XX веке на первый план выступили исследования строения молекул и кристаллов и применение новых теоретических методов. Основываясь на крупнейших успехах физики в области строения атома и используя теоретические методы квантовой механики и статистической механики, а также новые экспериментальные методы (рентгеновский анализ, спектроскопия, масс-спектрометрия, магнитные методы и многие другие), физики и физико-химики добились больших успехов в изучении строения молекул и кристаллов и в познании природы химической связи и законов, управляющих ею.

Большое развитие получила химическая кинетика, теперь конкретно связываемая с исследованиями строения молекул и прочности связей между атомами в молекуле. Возникают и развиваются новые разделы физической химии (магнетохимия, радиационная химия, физическая химия высокополимеров, газовая электрохимия и др.).

Проникновение в строение атомов и молекул и глубокое изучение их свойств дало сильнейшее оружие в борьбе за материалистическое мировоззрение, которая особенно остро происходила в начале XX века. В этот период успехи термодинамики как учения о превращениях энергии и открытие радиоактивности, не укладывавшееся в рамке старых представлений о сохранении вещества, привели к значительному распространению среди ученых идеалистических взглядов. Так, Оствальд по существу отрицал объективное существование материи, сводя все процессы реального мира к энергетическим изменениям. Ряд ученых проповедывал субъективный характер наших знаний об окружающем мире, которые трактовались как «удобная» систематика наших ощущений (эмпириокритицизм).

Глубокая и острая критика идеалистических учений в физике была дана В. И. Лениным в книге «Материализм и эмпириокритицизм» (1908). В. И. Ленин показал идеалистическую сущность взглядов Оствальда, несовместимую с единственно научным мировоззрением — диалектическим материализмом. Отрыв движения от материи, отрицание материи неизбежно приводит к отрицанию объективной реальности изучаемого нами мира, к субъективному идеализму.

Развитие физики и химии в XX веке показало глубокую правоту В. И. Ленина, так как методами этих наук было доказано реальное существование атомов и элементарных частиц, как составных частей материального мира, а в последние годы показана изменчивость и взаимопревращаемость элементарных частиц.

Как и другие науки, физическая химия и отдельные ее разделы возникли или начинали развиваться особенно быстро и успешно в те периоды, когда та или иная практическая потребность

вызывала необходимость быстрого развития какой-либо отрасли промышленности, а для этого развития требовалась прочная теоретическая основа. Так, например, нужда в калийных удобрениях для интенсификации сельского хозяйства привела к необходимости добывать калийные соли в давно известных Стасфуртских соляных месторождениях в Германии, представляющих собой залежи сложных смесей многих солей. Это в свою очередь вызвало многочисленные исследования растворимости в сложных водно-солевых системах и разработку учения о гетерогенных равновесиях (Вант-Гофф). В России и Советском Союзе те же запросы практики вызвали большое развитие экспериментальных исследований, которые привели к созданию Н. С. Курнаковым стройного учения о физико-химическом анализе, успешно применяемом в Советском Союзе при исследовании и эксплуатации разнообразных солевых богатств нашей страны.

Потребности развивающейся промышленности неорганического синтеза привели в конце XIX и начале XX века к развитию химической термодинамики и ее применениям к газовым реакциям (синтез аммиака).

Далеко не всегда, однако, потребности практики являются достаточным основанием для развития наук. Для этого необходимо также, чтобы к соответствующему моменту был достигнут определенный уровень развития данной науки или смежных наук. Это обусловлено тем, что наука развивается не только под влиянием непосредственных требований практики, но и по своим внутренним специфическим законам. Поэтому общее состояние науки в какой-либо период может не обеспечивать быстрого развития ее в некоторых важных для практики направлениях.

Изучение очень важных для многих отраслей техники процессов горения и взрыва долго не имело серьезной теоретической основы. Лишь после того, как была создана квантовая теория и были достаточно развиты методы исследования строения и энергетических состояний молекул при высоких температурах (особенно неустойчивых ненасыщенных молекул и радикалов), теория горения и взрыва, как особая область химической кинетики, стала быстро развиваться.

Важнейшей для химической и нефтеперерабатывающей промышленностей, для производства пластических масс, а также для других практических задач является проблема подбора эффективных катализаторов химических реакций. Однако она, несмотря на многолетние усилия целой армии исследователей, не получила до сих пор прочного теоретического фундамента в виде теории гетерогенного катализа. Это связано с тем, что изучение молекулярного взаимодействия в поверхностных слоях и разработка теории этого взаимодействия до сих пор не достигли успехов, которые обеспечивали бы серьезное развитие теории катализа. Лишь в последние десятилетия в этой области достигнуты известные частные успехи.

К важнейшим проблемам науки, развитие которых является необходимым условием технического прогресса, относится исследование химических процессов; физической химии принадлежит ведущая роль в развитии этой научной проблемы.

§ 3. Разделы физической химии. Методы исследования

Классификация наук основана на классификации форм движения материи и их взаимосвязи и различии. Поэтому для того, чтобы наметить границы физической химии с рядом разделов физики и химии, следует рассмотреть связь и различие между химической и физической формами движения.

Для химической формы движения, т. е. для химического процесса, характерно изменение числа и расположения атомов в молекуле реагирующих веществ. Среди многих физических форм движения (электромагнитное поле, движение и превращения элементарных частиц, физика атомных ядер и др.) особенно тесную связь с химическими процессами имеет внутримолекулярная форма движения (колебания в молекуле, ее электронное возбуждение и ионизация). Простейший химический процесс — элементарный акт термической диссоциации молекулы имеет место при нарастании интенсивности (амплитуды и энергии) колебаний в молекуле, особенно колебаний ядер вдоль валентной связи между ними. Достижение известной критической величины энергии колебаний по направлению определенной связи в молекуле приводит к разрыву этой связи и диссоциации молекулы на две части.

Более сложные реакции с участием нескольких (обычно двух) молекул можно рассматривать как соединение двух молекул при их столкновении в непрочный и короткоживущий комплекс (так называемый активный комплекс) и быстро наступающее разрушение этого комплекса на новые молекулы, так как этот комплекс при внутренних колебаниях оказывается неустойчивым по определенным связям.

Таким образом, элементарный химический акт является особой, критической точкой колебательного движения молекул. Последнее само по себе не может считаться химическим движением, однако оно является основой для первичных химических процессов.

Для химического превращения значительных масс вещества, т. е. множества молекул, являются необходимыми столкновение молекул и обмен энергиями между ними (перенос энергии движения молекул продуктов реакции к молекулам исходных веществ путем столкновений). Таким образом реальный химический процесс тесно связан и со второй физической формой движения — хаотиче-

ским движением молекул макроскопических тел, которое часто называют тепловым движением.

Выше намечены кратко и в самых общих чертах взаимные отношения химической формы движения с двумя физическими формами движения. Очевидно имеются такие же связи химического процесса с излучением (движение электромагнитного поля), с ионизацией атомов и молекул (электрохимия) и т. д.

Таким образом, всякое реальное движение материи сложно и едино и разделение его на отдельные формы движения относительно и условно. Поэтому и границы всякой науки, отделяющие ее от других наук, всегда в значительной мере условны. Тем более трудно определить границы между такой наукой, как физическая химия, которая находится между физикой и химией, и различными разделами физики и химии. Эти границы могут быть проведены лишь приблизительно. Так же обстоит дело с подразделением физической химии на отдельные основные разделы (нередко рассматриваемые как отдельные науки), перечисление и краткая характеристика которых приводятся ниже.

Строение вещества. Этот раздел включает в себя строение атомов, строение молекул и учение об агрегатных состояниях.

Учение о строении атомов имеет большее отношение к физике, чем к физической химии. Это учение является основой для изучения строения молекул.

В учении о строении молекул исследуются геометрия молекул, внутримолекулярные движения и силы, связывающие атомы в молекуле. В экспериментальных исследованиях строения молекул наибольшее применение получил метод молекулярной спектроскопии (включая радиоспектроскопию), широко используются также электрические, рентгенографические, магнитные и другие методы.

В учении об агрегатных состояниях рассматриваются взаимодействия молекул в газах, жидкостях и кристаллах, а также свойства веществ в различных агрегатных состояниях. Этот очень важный для физической химии раздел науки может считаться частью физики (молекулярная физика).

Весь раздел о строении вещества может рассматриваться также как часть физики.

Химическая термодинамика. В этом разделе на основе законов общей термодинамики излагаются законы химического равновесия и учение о фазовых равновесиях, которое обычно называют правилом фаз. Частью химической термодинамики является *термохимия*, в которой рассматриваются тепловые эффекты химических реакций.

Учение о растворах ставит своей целью объяснение и предсказание свойств растворов (гомогенных смесей нескольких веществ) на основании свойств веществ, составляющих раствор.

Решение этой задачи требует построения общей теории взаимодействия разнородных молекул, т. е. решения основной задачи молекулярной физики. Для развития общей теории и частных обобщений изучаются молекулярная структура растворов и различные их свойства в зависимости от состава. В нашем курсе основное внимание будет уделено термодинамическим свойствам растворов.

Учение о поверхностных явлениях. Изучаются разнообразные свойства поверхностных слоев твердых тел и жидкостей (границы раздела между фазами); одно из основных изучаемых явлений в поверхностных слоях — это *адсорбция* (накопление веществ в поверхностном слое), которой в нашем курсе будет уделено основное внимание.

В системах, где поверхности раздела между жидкими, твердыми и газообразными фазами сильно развиты (коллоидные растворы, эмульсии, туманы, дымы), свойства поверхностных слоев приобретают основное значение и определяют многие своеобразные свойства всей системы в целом. Такие *микрогетерогенные* системы изучаются *коллоидной химией*, которая является крупным самостоятельным разделом физической химии и самостоятельной учебной дисциплиной в химических высших учебных заведениях. В настоящем курсе коллоидная химия не рассматривается.

Электрохимия. Изучается взаимодействие электрических явлений и химических реакций (электролиз, химические источники электрического тока, теория электросинтеза). В электрохимию включают обычно учение о свойствах растворов электролитов, которое с равным правом можно отнести и к учению о растворах.

Химическая кинетика и катализ. Изучается скорость химических реакций, зависимость скорости реакции от внешних условий (давление, температура, электрический разряд и др.), связь скорости реакции со строением и энергетическими состояниями молекул, влияние на скорость реакции веществ, не участвующих в стехиометрическом уравнении реакции (*катализ*).

Фотохимия. Исследуется взаимодействие излучения и веществ, участвующих в химических превращениях (реакции, протекающие под влиянием излучения, например фотографические процессы и фотосинтез, люминесценция). Фотохимия тесно связана с химической кинетикой и учением о строении молекул.

Приведенный перечень основных разделов физической химии не охватывает некоторых недавно возникших областей и более мелких разделов этой науки, которые можно рассматривать как части более крупных разделов или как самостоятельные разделы физической химии. Таковы, например, радиационная химия, физико-химия высокомолекулярных веществ, магнетохимия, газовая электрохимия и другие разделы физической химии. Значение некоторых из них в настоящее время быстро растет.

Следует еще раз подчеркнуть тесную взаимосвязь различных отделов физической химии. При исследовании любого явления приходится использовать арсенал представлений, теорий и методов исследования многих разделов физической химии (а нередко и других наук). Лишь при начальном знакомстве с физической химией можно в учебных целях распределить материал по указанным разделам.

Методы физико-химического исследования. Основные методы физической химии, естественно, являются методами физики и химии. Это — прежде всего экспериментальный метод — исследование зависимости свойств веществ от внешних условий и экспериментальное изучение законов протекания химических реакций во времени и законов химического равновесия.

Теоретическое осмысливание экспериментального материала и создание стройной системы знаний свойств веществ и законов химических реакций основано на следующих методах теоретической физики.

Квантово-механический метод (в частности, метод волновой механики), лежащий в основе учения о строении и свойствах отдельных атомов и молекул и взаимодействии их между собой. Факты, относящиеся к свойствам отдельных молекул, получаются, главным образом, с помощью экспериментальных оптических методов.

Метод статистической физики, дающий возможность рассчитать свойства вещества, состоящего из множества молекул («макроскопические» свойства), на основании сведений о свойствах отдельных молекул.

Термодинамический метод, позволяющий количественно связывать различные свойства вещества («макроскопические» свойства) и рассчитывать одни из этих свойств на основании опытных величин других свойств.

Современные физико-химические исследования в любой конкретной области характеризуются применением разнообразных экспериментальных и теоретических методов для изучения различных свойств веществ и выяснения их связи со строением молекул. Вся совокупность данных и указанные выше теоретические методы используются для достижения основной цели — выяснения зависимости направления, скорости и пределов протекания химических превращений от внешних условий и от строения молекул — участников химических реакций.

§ 4. Международная система единиц СИ

Численные значения различных свойств веществ, полученные в результате экспериментального исследования, могут быть выражены в различных единицах. При применении определенной системы единиц расчеты облегчаются.

В октябре 1960 г. Международной организацией по мерам и весам принята новая Международная система единиц, кратко обозначаемая как система единиц СИ (система интернациональная). Эта система введена и в Советском Союзе с 1 января 1963 г. для предпочтительного применения во всех областях науки, техники и народного хозяйства.

Основными единицами системы СИ являются метр, килограмм, секунда, ампер, градус Кельвина и свеча.

Метр (*м*) — единица длины, равная 1650763,73 длины волны в вакууме излучения, соответствующего переходу между уровнями $2p_{10}$ и $5d_5$ атома криптона 86.

Килограмм (*кг*) — единица массы, представленная массой международного эталона массы, хранящегося в Международном бюро мер и весов.

Секунда (*сек*) — единица времени, представляющая 1/31556925,9747 части тропического года для 1900 г., января 0 в 12 часов эфемеридного времени (начало XX века).

Ампер (*а*) — сила неизменяющегося тока, который, проходя по двум параллельным прямолинейным проводникам бесконечной длины и ничтожно малого кругового сечения, расположенным на расстоянии 1 *м* один от другого в вакууме, вызывал бы между этими проводниками силу, равную $2 \cdot 10^{-7}$ единиц силы Международной системы единиц на каждый метр длины.

Градус Кельвина (°К) — единица измерения температуры по термодинамической температурной шкале, в которой для температуры тройной точки воды установлено значение 273,16° К (точно).

Свеча — единица силы света, равна $^1/_{60}$ силы света, излучаемого 1 *см*² полного излучателя (абсолютно черного тела) при температуре затвердевания платины (1773 °С).

Размер производных единиц принимается в соответствии с физическими законами, устанавливающими соответствующую связь между физическими величинами. Так, например, единица силы — *ньютон* (*н*) устанавливается на основании второго закона Ньютона как сила, сообщающая покоящейся массе в 1 *кг* ускорение, равное 1 *м/сек*². Очевидно, 1 *н* = 10^5 *дин*.

В качестве основной единицы давления принимается давление в 1 ньютон на 1 *м*² (*н/м*²). Эта единица мала и можно применять килоньютон на 1 *м*² (*кн/м*²) и меганьютон на 1 *м*² (*Мн/м*²), а также бар = 10^5 *н/м*² и дольные единицы бара: миллибар (*мбар*) и микробар (*мкбар*). Внесистемные единицы давления: физическая атмосфера (1 *атм* = 101325 *н/м*² = 1,01325 *бар*) и техническая атмосфера (1 *ат* = 98066,5 *н/м*² = 0,980665 *бар*).

Переход от единиц системы СГС (сантиметр — грамм — секунда) к единицам рекомендуемой системы осуществляется умножением

на целочисленную (положительную или отрицательную) степень десяти. Таким образом, связь двух основных международных систем единиц — старой (СГС) и новой (СИ) осуществляется достаточно просто.

Для кратных и дольных произведений единиц рекомендуются следующие приставки.

Приставка	Множитель, на который умножаются единицы системы СИ	Обозначения		Приставка	Множитель, на который умножаются единицы системы СИ	Обозначения	
		русское	латинское			русское	латинское
Тера	10^{12}	*Т*	T	Санти . .	10^{-2}	*с*	c
Гига	10^{9}	*Г*	G	Милли . .	10^{-3}	*м*	m
Мега	10^{6}	*М*	M	Микро . .	10^{-6}	*мк*	μ
Кило	10^{3}	*к*	k	Нано . . .	10^{-9}	*н*	n
Гекто	10^{2}	*г*	h	Пико . . .	10^{-12}	*п*	p
Дека	10	*да*	da	Фемто . .	10^{-15}	*ф*	f
Деци	10^{-1}	*д*	d	Атто . . .	10^{-18}	*а*	a

В настоящее время единица объема *литр* по определению равна 1 *дм*³ и согласуется с системой СИ (Международное соглашение 1964 г.). Ранее применявшееся значение 1 *л* = 1,000028 *дм*³ не используется.

Единицы энергии и важнейшие электрические единицы в системе СИ и других системах рассматриваются в соответствующих разделах курса.

единицы ПЛАНКА:

длина $l=\sqrt{\frac{\gamma\hbar}{c^3}} = 5{,}110\cdot10^{-36}$ м

время $t=\sqrt{\frac{\gamma\hbar}{c^5}} = 1{,}7016\cdot10^{-43}$ с

масса $m=\sqrt{\frac{\hbar c}{\gamma}} = 6{,}189\cdot10^{-9}$ кг

энергия $\varepsilon=\sqrt{\frac{\hbar c^5}{\gamma}} = 0{,}5563\cdot10^{16}$ эрг $= 0{,}5563\cdot10^{9}$ Дж

температура $T=\frac{1}{k}\sqrt{\frac{\hbar c^5}{\gamma}} = 4{,}029\cdot10^{31}$ °K

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

ГЛАВА I

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 1. Энергия. Закон сохранения и превращения энергии

Неотъемлемым свойством (атрибутом) материи является движение; оно неуничтожимо, как сама материя. Движение материи проявляется в разных формах, которые могут переходить одна в другую. Мерой движения материи является *энергия*. Количественно энергия выражается определенным образом через параметры, характерные для каждой конкретной формы движения, и в специфических для этой формы единицах. Так, для поступательного движения свободной массы энергия выражается величиной $^1/_2\, mv^2$ (m — масса, v — скорость). Энергия электрического тока равна произведению εE (ε — количество электричества, E — разность электростатических потенциалов). Указанные, как и другие возможные единицы измерения энергии, качественно своеобразны.

В системе единиц СИ (см. стр. 21) единицей энергии (теплоты и работы) является джоуль (*дж*), равный работе силы в 1 *н* на пути в 1 *м*. 1 *дж* = 1 *н · м*.

В системе единиц СГС единицей энергии являлся *эрг*. 1 *эрг* равен 1 *дин · см*. Очевидно, 1 *эрг* = 10^{-7} *дж*.

Широко распространенная единица энергии (теплоты) калория является в настоящее время внесистемной единицей, допускаемой для временного применения на период перехода к единицам системы СИ, т. е. к джоулям. Используемая в настоящее время калория не связывается с тепловыми свойствами воды и по определению приравнивается определенному числу джоулей: 1 *кал* равна 4,1868 джоуля. Эта единица используется в теплотехнике и может быть названа *теплотехнической калорией*. В термохимии используется несколько отличная единица, приравненная к 4,1840 джоуля и называемая *термохимической калорией*. Целесообразность ее применения в настоящее время и в ближайшем будущем связана с удобством использования обширного собранного в справочных изданиях экспериментального термохимического материала, выраженного в этих единицах.

При превращении одной формы движения в другую энергии исчезнувшего и появившегося движения, выраженные в различных единицах, эквивалентны между собой, т. е. энергия исчезнувшего движения находится в постоянном количественном отношении к энергии возникшего движения. Это отношение не зависит от величин энергий двух форм движений и от конкретных обстоятельств, при которых произошел переход одной формы движения

в другую. Так, при превращении энергии электрического тока в энергию хаотического молекулярного движения всегда один джоуль электрической энергии превращается в 0,239 *кал* энергии молекулярного движения.

Таким образом, энергия как мера движения материи всегда проявляется в качественно своеобразном виде, соответствующем данной форме движения, и выражается в соответствующих единицах измерения. С другой стороны, она количественно отражает единство всех форм движения, их взаимную превращаемость и неразрушимость движения.

Изложенный выше закон эквивалентных превращений энергии является физическим опытным законом. В нем находит свое естественно-научное выражение философское положение о неразрушимости движения, как атрибута материи.

Закон эквивалентных превращений энергии может быть высказан иначе, а именно в виде *закона сохранения и превращения энергии*: энергия не создается и не разрушается; при всех процессах и явлениях суммарная энергия всех частей материальной системы, участвующих в данном процессе, не увеличивается и не уменьшается, оставаясь постоянной.

Закон сохранения и превращения энергии является универсальным в том смысле, что он применим к явлениям, протекающим в сколь угодно больших телах, представляющих совокупность огромного числа молекул, и к явлениям, происходящим с участием одной или немногих молекул.

Для различных форм механического движения закон сохранения энергии уже давно высказывался в качественной форме (Декарт — 1640) и количественной форме (Лейбниц — 1697).

В трудах М. В. Ломоносова содержатся отчетливые высказывания о превращаемости различных форм движения и сохранения движения при этих превращениях. Это видно из следующих цитат: «Очевидно, что имеется достаточное основание теплоты в движении. А так как движение не может происходить без материи, то необходимо, чтобы достаточное основание теплоты заключалось в движении какой-то материи». «Тепло состоит во внутреннем движении вещества» (1744—1749) (М. В. Ломоносов. Сочинения, том 2, стр. 9 и 11, перевод Б. Н. Меншуткина).

...«все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимается, столько присовокупится к другому... Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения...» (1760) (М. В. Ломоносов. Сочинения, том 3, стр. 383).

Для взаимных превращений теплоты и работы (см. ниже) закон сохранения энергии был доказан как естественно научный закон исследованиями Ю. Р. Майера, Гельмгольца и Джоуля, проведенными в сороковых годах прошлого века.

Пользуясь законом эквивалентных превращений, можно энергии различных форм движения выражать в единицах, характерных для одного вида энергии (одной формы движения), и затем производить операции сложения, вычитания и др.

§ 2. Теплота и работа

Изменения форм движения при переходе его от одного тела к другому и соответствующие превращения энергии весьма разнообразны. Формы же самого перехода движения и связанных с ним переходов энергии могут быть разбиты на две группы.

В первую группу входит только одна форма перехода движения путем хаотических столкновений молекул двух соприкасающихся тел, т. е. путем теплопроводности (и одновременно путем излучения). Мерой передаваемого таким способом движения является *теплота.*

Во вторую группу включаются различные формы перехода движения, общей чертой которых является перемещение масс, охватывающих очень большие числа молекул (т. е. макроскопических масс), под действием каких-либо сил. Таковы поднятие тел в поле тяготения, переход некоторого количества электричества от большего электростатического потенциала к меньшему, расширение газа, находящегося под давлением, и др. Общей мерой передаваемого такими способами движения является *работа.* Работа в различных случаях может быть качественно своеобразна, но любой вид работы всегда может быть полностью превращен в работу поднятия тяжести и количественно учтен в этой форме.

Теплота и работа характеризуют качественно и количественно две различные формы передачи движения от данной части материального мира к другой.

Передача движения есть своеобразное сложное движение материи, две основные формы которого мы различаем. Теплота и работа являются мерами этих двух сложных форм движения материи, и их следует рассматривать как виды энергии *.

Общим свойством теплоты и работы является то, что они имеют значение только в течение отрезков времени, в которые протекают эти процессы. При передаче движения в одних телах уменьшается движение в тех или иных формах и убывает соответствующая энергия, одновременно в других телах увеличивается движение в тех же или других формах и возрастают соответствующие виды энергии.

Мы не говорим о запасе теплоты или работы в каком-либо теле, а только о теплоте и работе известного процесса. После его окончания о наличии в телах теплоты или работы говорить не приходится.

§ 3. Предмет, метод и границы термодинамики

Термодинамика является одним из основных разделов теоретической физики. Предметом термодинамики является изучение законов взаимных превращений различных видов энергии, связанных с переходами энергии между телами в форме теплоты и работы.

* Это положение разделяется не всеми физико-химиками. Существует точка зрения, по которой теплоту и работу не следует считать видами энергии.

Сосредотачивая свое внимание на теплоте и работе, как формах перехода энергии при самых различных процессах, термодинамика вовлекает в круг своего рассмотрения многочисленные энергетические связи и зависимости между различными свойствами вещества и дает весьма широко применимые обобщения, носящие название *законов термодинамики.*

При установлении основных термодинамических закономерностей обычно не детализируются энергетические превращения (часто весьма сложные), происходящие внутри тела. Не дифференцируются также виды энергии, свойственные телу в данном его состоянии; совокупность всех этих видов энергии рассматривается как единая *внутренняя энергия системы* *.

Предмет термодинамики, очерченный выше, определяет метод и границы этой науки. Различие между теплотой и работой, принимаемое термодинамикой как исходное положение, и противопоставление теплоты работе имеет смысл только для тел, состоящих из множества молекул, так как для одной молекулы или для совокупности немногих молекул понятия теплоты и работы теряют смысл. Поэтому термодинамика рассматривает лишь тела, состоящие из большого числа молекул, так называемые *макроскопические системы,* причем термодинамика в ее классическом виде не принимает во внимание поведение и свойства отдельных молекул.

Термодинамический метод характеризуется также тем, что объектом исследования является тело или группа тел, выделяемых из материального мира в *термодинамическую систему* (в дальнейшем называемую просто *системой*).

Система имеет определенные границы, отделяющие ее от внешнего мира (окружающей среды). Система является *гомогенной,* если каждый параметр ее имеет во всех частях системы одно и то же значение или непрерывно изменяется от точки к точке. Система является *гетерогенной,* если она состоит из нескольких макроскопических (состоящих в свою очередь из множества молекул) частей, отделенных одна от другой видимыми поверхностями раздела. На этих поверхностях некоторые параметры изменяются скачком. Такова, например, система «твердая соль — насыщенный водный раствор соли — насыщенный водяной пар». Здесь на границах соль — раствор и раствор — пар скачкообразно изменяются химический состав и плотность.

Гомогенные части системы, отделенные от остальных частей видимыми поверхностями раздела, называются *фазами.* При этом совокупность отдельных гомогенных частей системы, обладающих одинаковыми свойствами, считается одной фазой (например, совокупность кристаллов одного вещества или совокупность капелек жидкости, взвешенных в газе и составляющих туман). Каждая фаза системы характеризуется собственным уравнением состояния *.

* Более строгое определение понятия внутренней энергии системы будет дано в дальнейшем (стр. 31).

Система, которая не может обмениваться с окружающей средой веществом и энергией (в форме теплоты или работы), называется *изолированной.*

Термодинамика изучает взаимную связь таких измеримых свойств материальной системы в целом и ее макроскопических частей (фаз), как температура, давление, масса, плотность и химический состав фаз, входящих в систему, и некоторые другие свойства, а также связь между изменениями этих свойств.

Совокупность изучаемых термодинамикой свойств (так называемых *термодинамических параметров*) системы определяет *термодинамическое состояние системы.* Изменение любых термодинамических свойств (хотя бы только одного) приводит к изменению термодинамического состояния системы.

В термодинамике рассматриваются главным образом такие состояния системы, при которых ряд свойств ее (температура, давление, электростатический потенциал и др.) не изменяется самопроизвольно во времени и имеет одинаковое значение во всех точках объема отдельных фаз **. Такие состояния называются *равновесными.*

Состояния характеризуемые неравномерным и изменяющимся во времени распределением температуры, давления и состава внутри фаз, являются неравновесными. Они рассматриваются термодинамикой неравновесных (необратимых) процессов, в которой, кроме основных термодинамических законов, используются дополнительные предположения.

В известной степени противоположным термодинамике по методу и одновременно дополняющим ее при исследовании свойств материальных тел, состоящих из многих молекул, является другой отдел теоретической физики — *статистическая физика* (или *статистическая механика*). Для нее характерен учет свойств отдельных молекул и вывод отсюда свойств макроскопических систем математическими методами, основанными на теории вероятности (статистическими методами).

Методы статистической физики охватывают как термодинамические состояния, так и кинетические явления, поэтому область ее

* Уравнением состояния называется соотношение вида $f(p, v, T, \ldots)=0$, связывающее давление, объем, температуру и другие свойства системы (фазы).

** В системах, находящихся в полях внешних сил, могут и при равновесии наблюдаться закономерные изменения параметров фазы от точки к точке (системы в поле тяготения, в электрическом поле и др.). Следует отличать такие системы от стационарных, но неравновесных. Критерии равновесия будут рассмотрены в дальнейшем (гл. IV, § 1 и гл. XII, § 7).

применения шире, чем область применения термодинамики. Однако ввиду того, что свойства отдельных молекул и особенно законы их взаимодействия известны пока недостаточно, а также в связи с математическими трудностями, исходные положения статистической физики почти всегда включают в себя не полностью обоснованные предположения и существенные упрощения. Вследствие этого окончательные выводы статистической физики при их приложении к конкретным системам являются в общем случае неточными. Они оправдываются только для сравнительно простых систем.

В противоположность этому термодинамика, в указанных выше границах ее приложимости, основывается на совершенно точных законах, выведенных из опыта; ее общие результаты точно оправдываются на опыте.

При всем различии методов термодинамики и статистической физики между этими разделами теоретической физики нет и не может быть непереходимой границы, так как измеримые свойства макроскопических систем и термодинамическое состояние этих систем закономерно связаны со свойствами отдельных молекул. Основные законы термодинамики, вытекающие из опыта и обобщающие опыт, связываются со свойствами молекул методами статистической физики, соответствующий раздел которой называется *статистической термодинамикой*. В отличие от этой дисциплины термодинамика, построенная дедуктивно, исходя из основных законов термодинамики, которые рассматриваются как обобщение опыта, называется часто *классической или феноменологической термодинамикой*. В своих конкретных результатах эти два направления, естественно, согласуются.

Термодинамика дает теоретические основы для учения о тепловых машинах; этот раздел ее называется *технической термодинамикой*. Изучением химических процессов с термодинамической точки зрения занимается *химическая термодинамика*, являющаяся одним из основных разделов физической химии.

В учебниках физической химии, в том числе в настоящем учебном пособии, излагаются как общие основы термодинамики (в краткой форме), так и более подробно химическая термодинамика.

§ 4. Эквивалентность теплоты и работы

Постоянное эквивалентное отношение между теплотой и работой при их взаимных переходах установлено в классических опытах Джоуля (1842—1867). Типичный эксперимент Джоуля заключается в следующем.

Падающий с известной высоты груз вращает мешалку, погруженную в воду, находящуюся в калориметре. (Груз и калориметр с водой составляют термодинамическую систему.) Вращение ло-

пастей мешалки в воде вызывает нагревание воды в калориметре; соответствующее повышение температуры количественно фиксируется.

После того как указанный процесс закончен, система должна быть приведена к исходному состоянию. Это можно сделать путем мысленного опыта. Груз поднимается на исходную высоту, при этом затрачивается извне работа, которая увеличивает энергию системы. Кроме того, от калориметра отнимается (передается в окружающую среду) теплота путем охлаждения его до исходной температуры. Эти операции возвращают систему к исходному состоянию, т. е. все измеримые свойства системы приобретают те же значения, которые они имели в исходном состоянии. Процесс, в течение которого система изменяла свои свойства и в конце которого вернулась к исходному состоянию, называется *круговым* (*циклическим*) *процессом* или *циклом*.

Единственным результатом описанного цикла является отнятие работы от среды, окружающей систему, и переход в эту среду теплоты, взятой у калориметра.

Сравнение этих двух величин, измеренных в соответствующих единицах (с учетом ряда поправок), показывает постоянное отношение между ними, не зависящее от величины груза, размеров калориметра и конкретных количеств теплоты и работы в разных опытах.

Теплоту и работу в циклическом процессе целесообразно записать как сумму (интеграл) бесконечно малых (элементарных) теплот δQ и бесконечно малых (элементарных) работ δA, причем начальный и конечный пределы интегрирования совпадают (цикл).

Условимся считать положительными теплоту, полученную системой от окружающей среды, и работу, произведенную системой (энергия в форме работы передается при этом от системы к окружающей среде). Тогда эквивалентность теплоты и работы в циклическом процессе можно записать так:

$$\oint \delta A = J \oint \delta Q \qquad (I, 1)$$

В уравнении (I, 1) знак $\oint$ обозначает интегрирование по циклу. Постоянство коэффициента J отражает эквивалентность теплоты и работы (J — механический эквивалент теплоты). Уравнение (I, 1) выражает собой закон сохранения энергии для частного, очень важного случая превращения работы в теплоту.

В исследованиях Джоуля, Роуланда (1880), Микулеску (1892) и др. использовались методы трения в металлах, удара, прямого превращения работы электрического тока в теплоту, растяжения твердых тел и др. Коэффициент J всегда постоянен в пределах ошибки опыта.

В дальнейшем изложении всегда предполагается, что работа и теплота с помощью коэффициента J выражены в одних единицах (безразлично каких) и коэффициент J опускается.

§ 5. Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики

Для некругового процесса равенство (I, 1) не соблюдается, так как система не возвращается в исходное состояние. Вместо этого равенства для некругового процесса можно записать (опуская коэффициент J):

$$\int_1^2 \delta A \neq \int_1^2 \delta Q$$

Так как пределы интегрирования в общем случае произвольны, то и для элементарных величин δA и δQ:

$$\delta Q - \delta A \neq 0$$

Обозначим разность $\delta Q - \delta A$ для любого элементарного термодинамического процесса через dU:

$$dU \equiv \delta Q - \delta A \qquad \text{(I, 2)}$$

или для конечного процесса:

$$\int_1^2 dU \equiv \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta A \qquad \text{(I, 2a)}$$

Возвращаясь к круговому процессу, получаем, в соответствии с уравнением (I, 1):

$$\oint dU = \oint \delta Q - \oint \delta A = 0 \qquad \text{(I, 3)}$$

Таким образом, величина dU является полным дифференциалом некоторой функции состояния системы, и при возвращении системы к исходному состоянию (после циклического изменения) величина этой функции приобретает первоначальное значение. Функция состояния системы U, определяемая равенствами (I, 2) или (I, 2a), называется *внутренней энергией* системы. Очевидно, выражение (I, 2a) может быть записано так:

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta A \qquad \text{(I, 2б)}$$

Определяемая выражением (I, 2) величина идентична с величиной, введенной ранее (стр. 26) и менее строго определенной.

Данное рассуждение обосновывает опытным путем наличие определенной функции состояния системы, имеющей смысл суммарной меры всех движений, которыми система обладает*. Предположим, что циклический процесс удалось провести так, что после того, как система вернулась к исходному состоянию, внутренняя энергия системы не приняла начального значения, а увеличилась. В этом случае повторение круговых процессов вызвало бы накопление энергии в системе. Создалась бы возможность превращения этой энергии в работу и получения таким путем работы не за счет теплоты, а «из ничего», так как в круговом процессе работа и теплота эквивалентны друг другу, что показано прямыми опытами.

Невозможность осуществления указанного цикла построения *вечного двигателя* (*перпетуум мобиле*) *1-го рода*, дающего работу без затраты эквивалентного количества другого вида энергии, доказана отрицательным результатом тысячелетнего опыта человечества. Этот результат приводит к тому же выводу, который в частной, но более строгой форме мы получили, анализируя опыты Джоуля.

Сформулируем еще раз полученный результат. Полный запас энергии системы (внутренняя энергия ее) в результате циклического процесса возвращается к исходному значению, т. е. *внутренняя энергия системы, находящейся в данном состоянии, имеет одно определенное значение и не зависит от того, каким изменениям система подвергалась перед тем, как придти к данному состоянию.* Иными словами, *внутренняя энергия системы есть однозначная, непрерывная и конечная функция состояния системы.*

Изменение внутренней энергии системы определяется выражением (I, 2б); для кругового процесса справедливо выражение (I, 3). При бесконечно малом изменении некоторых свойств (параметров) системы внутренняя энергия системы изменяется также бесконечно мало. Это — свойство непрерывной функции.

В пределах термодинамики нет необходимости использовать общее определение понятия внутренней энергии. Формальное количественное ее определение через выражения (I, 2) или (I, 2a) достаточно для всех дальнейших термодинамических рассуждений и выводов.

Поскольку внутренняя энергия системы есть функция ее состояния, то, как уже было сказано, *прирост внутренней энергии при бесконечно малых изменениях параметров состояний системы есть полный дифференциал функции состояния.* Разбивая интеграл в

* Как видно из определения внутренней энергии, она не является конкретным, качественно своеобразным видом энергии, не соответствует определенной форме движения и не имеет характерных единиц измерения; ее изменение может быть выражено в любых энергетических единицах, в которых измеряются различные конкретные виды энергии.

уравнении (I, 2) на два интеграла по участкам пути от состояния *1* до состояния *2* (путь *a*) (см. рис. I, 1) и обратно — от состояния *2* до состояния *1* (иной путь *b*), — получаем:

$$\int_1^2 dU^{(a)} + \int_2^1 dU^{(b)} = 0 \qquad (I, 4)$$

или

$$\int_1^2 dU^{(a)} = -\int_2^1 dU^{(b)} = \int_1^2 dU^{(b)} \qquad (I, 5)$$

К тому же результату мы придем, сравнивая пути *a* и *c* или *b* и *c* и т. д.

Выражение (I, 5) указывает, что **приращение внутренней энергии системы при переходе ее из одного состояния в другое не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы.**

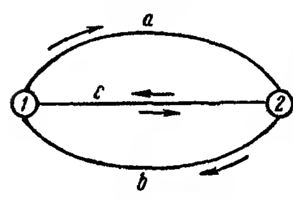


Рис. I, 1. Схема кругового (циклического) процесса.

Приведенные выше формулировки, связанные с уравнениями (I, 3) и (I, 5), являются различными эквивалентами одного и того же положения и служат формулировками первого закона термодинамики [в сочетании с уравнением (I, 2), дающим количественное определение внутренней энергии].

Первый закон термодинамики является количественной формулировкой закона сохранения энергии в применении к процессам, связанным с превращениями теплоты и работы.

Еще одна формулировка первого закона термодинамики может быть получена из выражения (I, 2а). В изолированной системе $\delta Q=0$ и $\delta A=0$; следовательно, при любых процессах, протекающих в изолированной системе:

$$\oint dU = 0; \quad U = \text{const} \qquad (I, 6)$$

т. е. **внутренняя энергия изолированной системы постоянна.** Эта формулировка первого закона термодинамики есть примененное к конкретным условиям и конечным системам количественное выражение общего закона сохранения энергии, в соответствии с которым энергия не создается и не исчезает.

Следует отметить, что первый закон термодинамики не дает возможности найти полное значение внутренней энергии системы в каком-либо состоянии, так как уравнения, выражающие первый закон, приводят к вычислению только изменения энергии системы в различных процессах. Точно так же нельзя непосредственно измерить изменения внутренней энергии в макроскопических процессах; можно лишь вычислить эти изменения с помощью уравнения (I, 2б), учитывая измеримые величины — теплоту и работу данного процесса *.

Отметим, что теплота и работа (каждая в отдельности) не обладают свойством функции состояния, выражаемым уравнением (I, 3) или (I, 5) и присущим внутренней энергии. Теплота и работа процесса, переводящего систему из состояния *1* в состояние *2*, зависят, в общем случае, от пути процесса, и величины δQ и δA не являются дифференциалами функции состояния, а суть просто бесконечно малые величины, которые мы будем называть *элементарной теплотой* и *элементарной работой.*

Таким образом, дифференциал внутренней энергии dU имеет иные математические свойства, чем элементарные теплота δQ и работа δA. Это имеет существенное значение при построении системы термодинамики.

§ 6. Равновесные процессы. Максимальная работа

Работа, совершаемая системой при переходе из одного состояния в другое, зависит от величины и характера изменений внешних параметров системы в ходе процесса. На рис. I, 2а схематически изображен процесс расширения системы, происходящий путем уменьшения внешнего давления на известные конечные величины. Течение процесса отображено нижней ломаной кривой: за каждым скачкообразным уменьшением внешнего давления следует скачкообразное изменение объема, продолжающееся до тех пор, пока система не придет в состояние равновесия (обозначенное кружком). В этом состоянии система будет оставаться до нового скачкообразного уменьшения давления, производимого извне. Работа процесса равна площади под кривой процесса.

Ломаная кривая не отражает количественно процесс, так как при скачкообразных изменениях давления возникают движения частей системы с конечной скоростью, образуются струи, турбулентные движения в жидкости или газе. При этом давление в разных точках внутри системы оказывается различным и непостоянным во времени и перестает быть параметром, определяющим состояние системы.

Обратный процесс сжатия проводится тем же способом и отображается верхней ломаной кривой. Система возвращается в исходное состояние и делает остановки в состояниях равновесия, которым отвечают точки, лежащие на той же кривой $p—v$, что и точки остановок в прямом процессе. Очевидно, что работа,

* Можно измерить полный запас энергии некоторых элементарных частиц, так как при их превращениях в излучение вся энергия частиц переходит в энергию фотонов, которая известна.

совершенная при сжатии над системой, больше, чем работа, совершенная системой на прямом пути. Однако и эту работу нельзя количественно оценить, пользуясь графиком, по указанным выше причинам *.

На рис. I, 2б изображен процесс, протекающий между теми же исходным и конечным состояниями, но скачки давления и объема здесь меньше, чем в рассмотренном раньше процессе. Кривые прямого и обратного процессов сблизились, число равновесных остановок возросло и неопределенность в оценке величины работы

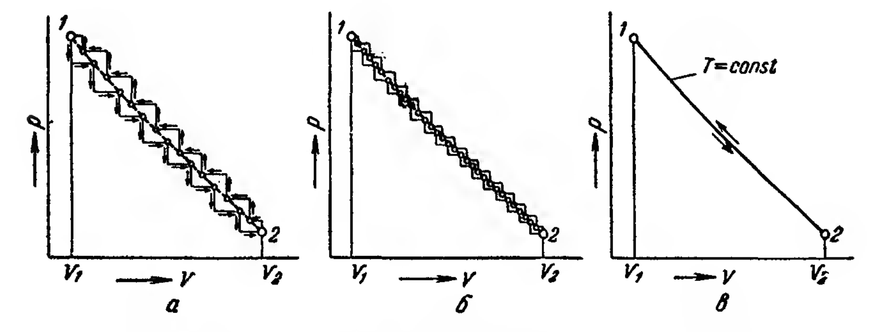


Рис. I, 2. Схематическое изображение неравновесных процессов (а, б) и равновесного процесса (в).

уменьшилась. Очевидно, работа, совершенная системой в этом процессе, больше, чем работа, совершенная системой в первом процессе.

Изменяя давление последовательно и многократно на бесконечно малую величину, мы можем провести процесс так, что система будет находиться в каждый момент времени бесконечно близко к равновесию. Тогда ломаные кривые прямого и обратного процессов станут бесконечно близки друг к другу и к равновесной кривой, заключенной между ними (рис. I, 2в). Площади под кривыми прямого и обратного процессов с точностью до бесконечно малых величин совпадают и могут быть точно определены, если равновесная кривая изучена экспериментально или известно уравнение состояния однородной системы. Очевидно, что в этом процессе работа расширения, совершаемая системой, будет наибольшей. Очевидно также, что такой процесс будет протекать бесконечно медленно, так как число скачков будет бесконечно велико, а время, необходимое для совершения одного скачка, конечно.

Процесс, изображенный графически на рис. I, 2в, проходит в прямом и обратном направлении через одни и те же состояния, бесконечно близкие к равновесию. Этот процесс называется *равновесным*. Работа равновесного процесса имеет максимальную величину по сравнению с неравновесными процессами (графически изображенными на рис. I, 2а и I, 2б) и называется *максимальной работой*.

* Величину работы реального процесса можно определить путем прямого опытного измерения.

Примером равновесных процессов являются идеальные механические процессы, протекающие без трения.

Поскольку идеализированные равновесные процессы протекают бесконечно медленно (кроме идеальных механических процессов), они называются также *квазистатическими*.

Если равновесный процесс протекает в прямом, а затем в обратном направлении так, что не только система *, но и окружающая среда возвращается в исходное состояние и в результате процесса (частный случай кругового) не остается никаких изменений во всех участвовавших в процессе телах, то процесс называется *обратимым* **.

Равновесные процессы могут быть описаны количественно с помощью уравнения состояния вещества (фазы), если оно известно (см. ниже).

Равновесный процесс является предельным типом процесса, абстракцией; реальные физические и химические процессы всегда в большей или меньшей степени неравновесны. Примерами крайних случаев неравновесных процессов являются: переход энергии горячего тела к холодному в форме теплоты при конечной разности температур, переход механической работы в теплоту при трении, расширение газа в пустоту, самопроизвольное смешение газов или жидкостей путем диффузии, взрыв смеси горючего с окислителем. Эти процессы не могут быть проведены в обратном направлении через те же промежуточные состояния, что и прямые процессы.

Термодинамика, которая изучает состояния равновесия и переходы между ними, вынуждена использовать в своих теоретических исследованиях понятие равновесных процессов. Их значение особенно велико в связи со вторым законом термодинамики. Первый закон в форме его основных уравнений приложим в равной мере к равновесным и неравновесным процессам. Однако расчеты по первому закону во многих случаях могут быть количественно проведены только для равновесных процессов (вычисление работы).

Понятие равновесного процесса, в котором объединяются противоположные понятия равновесия и процесса, является противоречивым и в то же время

* Понятие равновесного процесса связано со взаимным равновесием всех частей системы и равновесием на границах системы с окружающей средой, но не связано с равновесием внутри частей окружающей среды, участвующих в процессе.

Для получения большого числа термодинамических выводов и заключений достаточно, чтобы соблюдалось только условие равновесности процесса.

** Применяют также и несколько иную терминологию: равновесный процесс называют *обратимым изменением системы*, а обратимый процесс — также *обратимым процессом*.

плодотворным. Через это понятие создается возможность приложения термодинамики, науки о равновесных состояниях, к процессам, т. е. к изменениям*.

§ 7. Уравнения состояния. Термические коэффициенты

Многие свойства системы, находящейся в равновесии, и составляющих ее фаз являются взаимозависимыми. Изменение одного из них вызывает изменение других. Количественные функциональные зависимости между свойствами системы (фазы) могут быть отражены уравнениями различного вида.

Из таких уравнений наибольшее значение имеет *уравнение состояния* фазы, связывающее в интегральной форме давление, температуру, плотность (или объем), состав и другие свойства каждой фазы системы, находящейся в равновесии.

Уравнение состояния тесно связано с термодинамическими уравнениями системы и ее однородных частей (фаз), но не может быть в конкретной форме выведено из основных уравнений термодинамики и должно быть найдено опытным путем или получено методами статистической физики, исходя из молекулярных параметров (т. е. величин, характеризующих строение и свойства отдельных молекул). Простейшими уравнениями состояния являются уравнения для газов при малых давлениях: уравнение Клапейрона — Менделеева, уравнение Ван-дер-Ваальса и др.

Наличие уравнений состояния и других уравнений, связывающих различные свойства фазы, приводит к тому, что для однозначной характеристики состояния системы оказывается достаточным знание только нескольких, немногих независимых свойств. Эти свойства называются *независимыми переменными* или *параметрами состояния* системы. Остальные свойства являются функциями параметров состояния и определяются однозначно, если заданы значения последних. При этом для многих задач не имеет значения, известны ли нам конкретные уравнения состояния исследуемых фаз; важно только, что соответствующие зависимости всегда реально существуют.

Таким образом, состояние системы определяется независимыми переменными (параметрами состояния), число которых зависит от характера конкретной системы, а выбор их в принципе произволен и связан с соображениями целесообразности. Для определения состояния простейших систем — однородных и постоянных во времени по массе и по составу (состоящих из одной фазы и не изменяющихся химически) — достаточно знать две независимые переменные из числа трех (объем v, давление p и температура T).

* Трактовка термодинамики, как науки о равновесных состояниях, привела к предложению называть эту науку термостатикой, что нельзя считать правильным.

В более сложных системах в число независимых переменных могут входить концентрации, электрический заряд, электростатический потенциал, напряженность магнитного поля и другие.

Найдем соотношение между частными производными параметров состояния, вытекающее из факта наличия уравнения состояния, которое связывает переменные v, p и T простейшей системы, хотя бы конкретный вид этого уравнения не был известен. Общий вид уравнения состояния будет

$$f(v, p, T) = 0 \tag{I, 7}$$

Решая это уравнение относительно v, получаем:

$$v = f_1(p, T) \tag{I, 7а}$$

т. е. объем фазы есть функция давления и температуры (при постоянстве состава и массы).

Находим полный дифференциал функции двух переменных:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT \tag{I, 8}$$

Вводим условие постоянства объема (v=const). Тогда

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{dT}\right)_p dT = 0$$

Делим это уравнение на величину dT:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0$$

Производная $\partial p/\partial T$ является здесь частной производной в связи с наложенным условием постоянства объема.

Преобразуя полученное уравнение, приходим к следующему выражению:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = -1 \tag{I, 9}$$

Уравнение (I, 9) имеет общий характер; аналогичные выражения могут быть получены для любых трех переменных, связанных функциональной зависимостью.

Частные производные, входящие в уравнение (I, 9), связаны с определенными важными свойствами фаз. Так, *коэффициент термического расширения* α_v тела определяется соотношением:

$$\alpha_v \equiv \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \frac{1}{v_0} \tag{I, 10}$$

где v_0 — объем фазы при некоторой стандартной температуре T_0.

Аналогичным путем определяется *коэффициент возрастания давления* α_p и *коэффициент изотермического сжатия* β *:

$$\alpha_p \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \frac{1}{p_0} \qquad (I, 11)$$

$$\beta \equiv -\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{1}{v_0'} \qquad (I, 12)$$

В последием выражении v_0' — объем фазы при стандартном давленин p_0 и любой заданиой для изотермического сжатяя температуре T. Подставнв значения частных производных, найденные нз уравнений (I, 10), (I, 11), (I, 12), в уравнение (I, 9), получнм:

$$\frac{\beta v_0' \alpha_p p_0}{\alpha_v v_0} = 1 \qquad (I, 13)$$

Величины v_0 и v_0' для твердых тел и жидкостей прн обычных температурах близкн и могут быть сокращены. Тогда

$$\frac{\beta \alpha_p p_0}{\alpha_v} = 1 \qquad (I, 13a)$$

Величины α_v, α_p и β называются *термическими коэффициентами.* Однн из них может быть вычислен по уравненню (I, 13a), еслн два другие (обычно α_v и β) определены опытным путем.

§ 8. Калорические коэффициенты

Внутренняя энергия системы, будучи функцией состояния, является функцией независимых переменных (параметров состояния) системы.

В простейших системах

$$U = f(v, T) \qquad (I, 14)$$

откуда полный дифференциал U:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT \qquad (I, 15)$$

Подставив значение dU из уравнения (I, 15) в уравнение (I, 2), находим:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \delta A \qquad (I, 16)$$

* Величины α_v, α_p и β являются истинными коэффициентами н равны пределу, к которому стремятся измеряемые опытным путем средние коэффициенты $\bar{\alpha}_v$, $\bar{\alpha}_p$ и $\bar{\beta}$ при приближении к нулю интервалов измерения, например:

$$\alpha_v = \lim \frac{v_2 - v_1}{T_2 - T_1} \cdot \frac{1}{v_0} = \lim \bar{\alpha}_v \quad \text{при} \quad T_2 \to T_1$$

Если в изучаемой системе имеет место только работа расширения и отсутствуют работы электрическая, силы тяготения, поверхностных сил и т. д., то $\delta A = p\,dv$. Тогда

$$\delta Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + p\right] dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT \qquad (I, 16a)$$

Обозначив коэффициенты при дифференциалах независимых переменных в уравнении (I, 16a) символами l и c_v, получим:

$$\delta Q = l\,dv + c_v\,dT \qquad (I, 17)$$

Из уравнений (I, 16a) и (I, 17) следует:

$$\left(\frac{\delta Q}{\partial v}\right)_T = l = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + p; \quad \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = c_v \qquad (I, 18)$$

Величины $(\delta Q/\partial v)_T$ и $(\delta Q/\partial T)_v$ не представляют собой производных какой-либо функции (см. стр. 33). Первая из них является *теплотой изотермического расширения* тела*. Эта величина, размерность которой совпадает с размерностью давления, складывается из внешнего давления и члена $(\partial U/\partial v)_T$; последний отражает взаимное притяжение молекул и может быть назван *внутренним давлением.* Этот член мал для реальных газов и очень велик (по сравнению с обычными значениями внешнего давления) для жидкостей и твердых тел.

Величина c_v, в соответствии с уравнением (I, 18), есть *теплоемкость при постоянном объеме.* Теплота, поглощаемая системой при постоянном объеме, затрачивается полностью на увеличение внутренней энергии (при условии отсутствия всех видов работы, в том числе работы расширения).

Из уравнений (I, 18) и (I, 15) получаем:

$$dU = (l - p)\,dv + c_v\,dT \qquad (I, 19)$$

Здесь $(\partial U/\partial v)_T = l - p$ — *внутреннее давление.*

Коэффициенты полного дифференциала внутренней энергии при переменных v и T имеют простой физический смысл, как показано выше.

Выбрав в качестве независимых переменных p и T или v и p и считая внутреннюю энергию функцией этих пар переменных, можно, аналогично изложенному, получить:

$$\delta Q = h\,dp + c_p\,dT \qquad (I, 17a)$$

$$\delta Q = \varkappa\,dv + \lambda\,dp \qquad (I, 17б)$$

где величины h, c_p, $\varkappa$ и λ связаны с производными внутренней энергии более сложными соотношениями, чем представленные в

* Теплоты, поглощаемые телом прн постоянной температуре, нередко до сих пор называют скрытымн теплотамн (напрнмер, скрытая теплота плавления). Поэтому велнчину l называют также скрытой теплотой расширения. Этот термин является пережитком эпохи теплорода, н им не следует пользоваться.

уравнении (I, 18). Отметим, что $c_p=(\delta Q/\partial T)_p$ есть *теплоемкость при постоянном давлении*, а $h=(\delta Q/\partial p)_T$ — *теплота изотермического возрастания давления*. Последняя величина существенно отрицательна.

Коэффициенты l, h, c_v, c_p, $\varkappa$ и λ называются *калорическими коэффициентами*. Имея самостоятельный физический смысл (особенно c_p, c_v и l), они являются также полезными вспомогательными величинами при термодинамических выводах и расчетах.

Выведем уравнение, связывающее между собой величины c_p и c_v для любой фазы.

Выражая теплоту δQ, поглощаемую системой в одном и том же процессе, с помощью различных пар переменных, получаем:

$$\delta Q = l\,dv + c_v\,dT = h\,dp + c_p\,dT \tag{I, 20}$$

Из трех переменных v, p и T одна есть функция двух других. Рассматривая v как функцию p и T, заменяем dv выражением полного дифференциала $v=f(p, T)$:

$$l\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left[l\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + c_v\right] dT = h\,dp + c_p dT \tag{I, 21}$$

Поскольку p и T — независимые переменные, коэффициенты при соответствующих дифференциалах в правой и левой частях уравнения (I, 21) равны. Следовательно:

$$l\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = h; \quad l\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + c_v = c_p. \tag{I, 22}$$

Из второго равенства получаем:

$$c_p - c_v = l\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \tag{I, 23}$$

Уравнение (I, 23) полезно для вычисления значения c_v жидких и твердых тел из определяемых опытом величин c_p.

Метод, которым были выведены соотношения (I,22), называется *методом сравнения коэффициентов* и широко используется в термодинамических исследованиях.

§ 9. Работа различных процессов. Цикл Карно

Под названием работы объединяются многие энергетические процессы; общим свойством этих процессов является затрата энергии системы на преодоление силы, действующей извне. К таким процессам относится, например, перемещение масс в потенциальном поле. Если движение происходит против градиента силы, то система затрачивает энергию в форме работы; величина работы положительна. При движении по градиенту силы система получает энергию в форме работы извне; величина работы отрицательна. Такова работа поднятия известной массы в поле тяготения. Элементарная работа в этом случае:

$$\delta A = -W\,dh$$

где W — вес тела; h — высота над начальным нулевым уровнем.

При расширении системы, на которую действует внешнее давление p, система совершает работу $\int_{v_1}^{v_2} p dv$, элементарная работа равна в этом случае pdv (v_1 и v_2 — соответственно начальный и конечный объемы системы).

При движении электрического заряда ε в электрическом поле против направления падения потенциала ψ и на участке, где изменение потенциала равно $d\psi$, а также при увеличении заряда тела, имеющего потенциал ψ, на величину $d\varepsilon$ работа совершается над системой, величина ее равна в первом случае $-\varepsilon d\psi$, а во втором случае $-\psi d\varepsilon$.

Аналогичным образом можно выразить работу увеличения поверхности s раздела между однородными частями системы (фазами): $\delta A = -\sigma ds$, где σ — поверхностное натяжение.

В общем случае элементарная работа δA является суммой нескольких качественно различных элементарных работ:

$$\delta A = p\,dv - W\,dh - \sigma\,ds - \psi\,d\varepsilon + \ldots \tag{I, 24}$$

Здесь p, $-W$, $-\sigma$, $-\psi$ — силы в обобщенном смысле (*обобщенные силы*) или *факторы интенсивности*; v, h, s, ε — *обобщенные координаты* или *факторы емкости*.

В каждом конкретном случае следует определить, какие виды работы возможны в исследуемой системе, и, составив соответствующие выражения для δA, использовать их в уравнении (I, 2a). Интегрирование уравнения (I, 24) и подсчет работы для конкретного процесса возможны только в тех случаях, когда процесс равновесен и известно уравнение состояния, связывающее факторы интенсивности и факторы емкости.

Для очень многих систем можно ограничить ряд уравнения (I, 24) одним членом — работой расширения.

Работа расширения при разных равновесных процессах выражается различными уравнениями, вытекающими из уравнения состояния. Приведем соответствующие уравнения для работы расширения при некоторых процессах:

1) Процесс, протекающий при постоянном объеме (*изохорный процесс*; $v=\text{const}$):

$$A = \int \delta A = \int p\,dv = 0 \tag{I, 25}$$

2) Процесс, протекающий при постоянном давлении (*изобарный процесс*; $p=\text{const}$):

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv = p\,(v_2 - v_1) \tag{I, 26}$$

3) Процесс, протекающий при постоянной температуре (*изотермический процесс*, T=const). Работа расширения идеального газа, для которого $pv=nRT$:

$$A=\int_{v_1}^{v_2}\frac{nRT}{v}\,dv=nRT\ln\frac{v_2}{v_1} \qquad (I, 27)$$

4) Процесс, протекающий без теплообмена между системой и окружающей средой (*адиабатный процесс*; $Q=0$). Работа идеального газа, для которого $(\partial U/\partial T)_v=c_v$, где c_v — теплоемкость при постоянном объеме

$$\delta A=-dU$$

$$A=-\int_{T_1}^{T_2}dU=-\int_{T_1}^{T_2}c_v\,dT=c_v(T_1-T_2) \qquad (I, 28)$$

В машинах, производящих работу, например в тепловых машинах, определенное количество какого-либо вещества (или смеси веществ), называемое *рабочим телом*, совершает циклическую последовательность процессов, периодически возвращаясь в исходное состояние. Таким путем достигается превращение теплоты в работу.

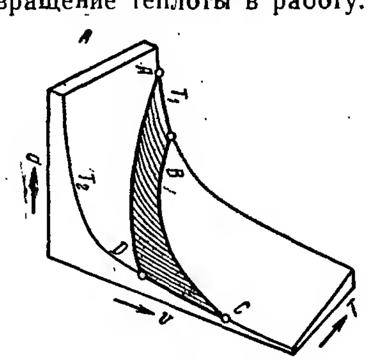


Рис. I, 3. Цикл Карно.

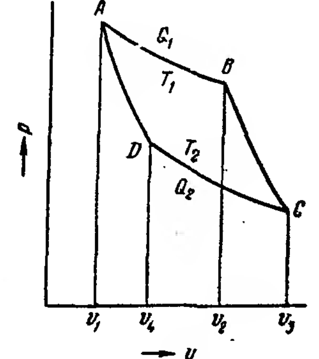


Рис. I, 4. Цикл Карно (проекция на координатную плоскость $p-v$).

Простейшим и важным для дальнейшего изложения является циклический процесс, называемый *циклом Карно*.

Цикл Карно — это обратимый цикл, состоящий из четырех процессов: изотермического расширения при температуре T_1, изотермического сжатия при температуре T_2, адиабатного расширения и адиабатного сжатия газа. Этот цикл схематически изображен на рис. I, 3, его проекция на координатную плоскость $p-v$ представлена на рис. I, 4.

Рассмотрим теплоты и работы отдельных процессов и суммарный результат всего циклического процесса для одного моля идеального газа (рабочее тело машины).

Работы изотермических процессов на участках AB и CD, равные теплотам процесса, определяются по уравнению (I, 27):

$$A_1=Q_1=RT_1\ln\frac{V_2}{V_1} \quad \text{и} \quad A_3=Q_2=RT_2\ln\frac{V_4}{V_3} \qquad (I, 29)$$

где V_1, V_2, V_3 и V_4 — объемы одного моля газа в состояниях, которым отвечают точки A, B, C и D соответственно.

Работы адиабатных процессов на участках BC и DA определяются по уравнению (I, 28):

$$A_2=C_v(T_1-T_2) \quad \text{и} \quad A_4=C_v(T_2-T_1)=-C_v(T_1-T_2) \qquad (I, 30)$$

Объемы газа V_1 и V_4, а также V_2 и V_3 связаны между собой, как будет показано ниже (стр. 52), соотношениями:

$$V_1^{\gamma-1}T_1=V_4^{\gamma-1}T_2 \quad \text{и} \quad V_2^{\gamma-1}T_1=V_3^{\gamma-1}T_2$$

Здесь $\gamma=C_p/C_v$ — отношение мольных теплоемкостей газа при постоянном давлении и постоянном объеме.

Разделив второе уравнение на первое, получим:

$$(V_2/V_1)^{\gamma-1}=(V_3/V_4)^{\gamma-1}$$

или

$$V_2/V_1=V_3/V_4$$

Суммируя работы всех четырех процессов цикла и заменяя V_3/V_4 значением V_2/V_1, получим:

$$A=\Sigma A_i=A_1+A_2+A_3+A_4=R(T_1-T_2)\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (I, 31)$$

Внутренняя энергия газа не изменилась, и работа, произведенная газом, совершена за счет теплоты Q_1, поглощенной системой в процессе расширения от некоторого источника теплоты с постоянной температурой T_1 (нагреватель). Однако только часть теплоты превращена в работу. Другая часть теплоты — Q_2 передана газом внешней среде — некоторому телу с постоянной температурой T_2 (холодильник). Таким образом, работа равна алгебраической сумме теплот, поглощенных газом в цикле:

$$A=Q_1-Q_2$$

Отношение A/Q_1 показывает, какая часть теплоты, поглощенной газом за один цикл, превращается в работу. Оно называется *коэффициентом полезного действия* (к. п. д.) η цикла. В данном случае — это к. п. д. цикла Карно с идеальным газом, рассматриваемого как тепловая машина.

Из уравнений (I, 29) и (I, 31) получаем:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad (I, 32)$$

Величина η зависит, таким образом, от разности температур, между которыми работает тепловая машина — цикл Карно. При $T_1 = T_2$, очевидно, $\eta = 0$, т. е. получение работы в подобной машине при постоянной температуре невозможно. Полное превращение поглощенной теплоты в работу ($\eta = 1$) теоретически возможно при $T_2 = 0$, т. е. если бы был возможен холодильник с температурой 0° К.

Цикл Карно равновесен, так как все составляющие его процессы равновесны. При проведении этого цикла в обратном направлении все характеризующие его величины имеют те же значения, что в прямом цикле, но обратные знаки*. Теплота Q_2 поглощается газом у тела с низшей температурой T_2 и вместе с отрицательной работой A цикла передается телу с высшей температурой T_1. В сумме нагреватель получает теплоту $Q_1 = Q_2 + A$. Таким образом, в обратном цикле Карно работа превращается в теплоту и одновременно теплота Q_2 переносится от тела с низшей температурой к телу с высшей температурой. Обратный цикл Карно дает схему действия *идеальной холодильной машины.* Коэффициентом полезного действия обратного цикла Карно называется отношение затраченной работы к теплоте, отданной нагревателю, т. е. та же величина η, что для прямого цикла.

Для оценки эффективности цикла холодильной машины, в которой затрачиваемая извне работа используется для переноса теплоты от тела с низшей температурой (охлаждаемое тело) к телу с высшей температурой (окружающее пространство), используется величина β, называемая *холодильным коэффициентом:*

$$\beta = \frac{Q_2}{|A|}$$

Величина β характеризует эффективность использования работы A, затрачиваемой для отнятия теплоты Q_2 у холодильника.

Для машины, работающей равновесно по обратному циклу Карно, холодильный коэффициент равен

$$\beta_{\text{равн.}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

Для машины, работающей неравновесно, холодильный коэффициент $\beta_{\text{неравн}}$ всегда меньше $\beta_{\text{равн}}$ для обратного цикла Карно, так как затрачиваемая в обратном цикле работа для неравновесного цикла больше, чем работа для равновесного цикла (при равных Q_2):

$$\beta_{\text{неравн}} < \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

Величина β может быть больше и меньше единицы.

* При проведении каждого отдельного процесса равновесного цикла Карно с идеальным газом в обратном направлении не только рабочее тело совершает цикл, но и источники теплоты (нагреватель и холодильник) остаются практически в исходном состоянии (если они очень велики по сравнению с рабочим телом). Поэтому мы называем цикл Карно с идеальным газом *обратимым циклом.*

Выше (стр. 33) говорилось, что работа (и теплота) не является функцией состояния системы и зависит от пути процесса, хотя бы и равновесного. Пользуясь циклом Карно, можно иллюстрировать это положение. Действительно, при переходе системы из состояния, характеризуемого точкой A (рис. I, 4, стр. 42), в состояние, характеризуемое точкой C, работа по пути ABC не равна работе по пути ADC. Их разность равна площади цикла. Очевидно, не равны и теплоты Q_1 и Q_2, получаемые системой, при изменениях ее состояния, происходящих по путям ABC и ADC.

Цикл Карно для идеального газа является идеальной, не осуществимой в практике схемой тепловой (холодильной) машины. В технической термодинамике рассматриваются другие циклы, более близкие к реальным процессам в тепловых машинах, и вычисляются коэффициенты полезного действия этих циклов.

Силовые циклы. Рассмотрим циклы, отражающие процессы в некоторых основных типах тепловых машин.

В поршневых паровых машинах рабочее тело — водяной пар охлаждается не в рабочем цилиндре, а в отдельном конденсаторе, что ухудшает теоретический коэффициент полезного действия, но уменьшает практические потери

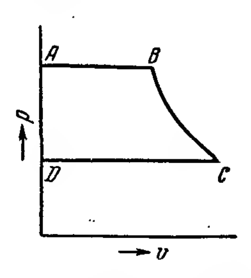




Рис. I, 5. Цикл Рэнкина.

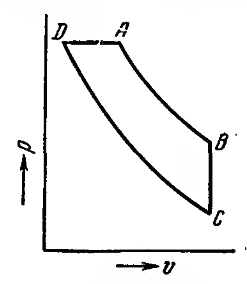


Рис. I, 6. Цикл Дизеля.

теплоты. Цикл процессов в паровой машине, без учета неравновесности их, отражается *циклом Рэнкина* (рис. 1,5). Изобарно-изотермический процесс AB отвечает испарению воды в котле и наполнению рабочего цилиндра. После «отсечки пара» (точка B) происходит адиабатическое расширение пара в цилиндре (кривая BC), а затем выбрасывание охлажденного пара при обратном движении поршня (изобрано-изотермический процесс CD). Коэффициент полезного действия цикла Рэнкина с насыщенным паром равен 0,29—0,36, а с перегретым паром составляет 0,34—0,46.

Процессы в двигателях внутреннего сгорания изображаются в упрощенном виде *циклом Дизеля* (рис. I, 6).

Точка C отвечает исходному состоянию: цилиндр заполнен воздухом при атмосферном давлении. Затем воздух сжимается адиабатически (кривая CD),

После этого открывается вентиль и в цилиндр подается под давлением жидкое топливо, которое воспламеняется (при высокой температуре). Точка D отвечает состоянию системы в момент воспламенения топлива. Горение топлива проходит при постоянном давлении (прямая DA), газ расширяется до объема, которому отвечает точка A. В этот момент подача топлива прекращается. Остальной части хода поршня соответствует адиабатическое расширение (кривая AB). По достижении объема и давления, характеризуемых точкой B, открывается выхлопной клапан и давление в цилиндре быстро падает (прямая BC).

Если процесс происходит между температурами $T_1=2000°$ К и $T_2=350°$ К с перепадом давления от $p_1=34$ *атм* до $p_2=0{,}56$ *атм*, то коэффициент полезного действия цикла Дизеля равен 0,56. Коэффициент полезного действия цикла Карно в тех же пределах температур был бы равен 0,82.

§ 10. Теплоемкость

Опытное определение удельной (c) или мольной (C) теплоемкости тела заключается в измерении теплоты Q, поглощаемой при нагревании одного грамма или одного моля вещества на $t_2-t_1=\Delta t$ градусов при тех или иных условиях (постоянство давления или объема или иные условия). При этом находят средние теплоемкости в интервале температур $t_1 \div t_2$:

$$\overline{C}_p = \frac{Q_p}{t_2-t_1}; \quad \overline{C}_v = \frac{Q_v}{t_2-t_1} \tag{I, 33}$$

Истинные теплоемкости связаны со средними теплоемкостями соотношением:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial t}\right)_p = \lim \overline{C}_p = \lim_{t_2 \to t_1} \frac{Q_p}{t_2-t_1} \tag{I, 34}$$

Истинные теплоемкости вычисляются из средних.

В последнее время методы измерения теплоемкостей получили такое развитие, что стало возможным уменьшить экспериментальную величину Δt до нескольких сотых градуса и для настоящего времени считать истинными измеренные в таком интервале температур средние теплоемкости.

Зависимость теплоемкости от температуры не может быть определена через другие свойства вещества на основании законов термодинамики. Она изучается экспериментально, теория же этой проблемы разрабатывается методами квантовой статистической физики.

Ход теплоемкостей в широком интервале температур охватывается обычно эмпирическими степенными рядами:

$$C_p = a + bT + eT^2 + \ldots \tag{I, 35}$$

$$C_p = a' + b'T + e'T^{-2} \tag{I, 35а}$$

$$C_p = a'' + b''T + e''T^{-1/2} \tag{I, 35б}$$

Теплоемкость какого-либо вещества может быть выражена любым из указанных уравнений, но, естественно, в этом случае коэффициенты в разных уравнениях различны, как различна и точность уравнений. Уравнения типа (I, 35а) или (I, 35б) предпочтительнее уравнения (I, 35) в тех случаях, когда опытная кривая $C_p=f(T)$ имеет при невысоких температурах бо́льшую кривизну, чем при высоких. Однако уравнения всех указанных типов непригодны при очень низких температурах.

Истинную теплоемкость можно вычислить по экспериментально найденной средней теплоемкости следующим образом. Пусть опытным путем получены значения средней теплоемкости $\overline{C}_p$ для интервала Δt от переменной температуры t до низшей, постоянной температуры $t_0=0°$ С

$$\overline{C}_p = \frac{Q}{t}$$

и известна эмпирическая зависимость $\overline{C}_p$ от температуры:

$$\overline{C}_p = a_1 + b_1 t + e_1 t^2 + \ldots$$

Для нахождения истинной теплоемкости $C_p=f(T)$ используем соотношение:

$$Q = \int_0^t C_p\, dt = \overline{C}_p t = (a_1 + b_1 t + e_1 t^2 + \ \ldots) t = a_1 t + b_1 t^2 + e_1 t^3 + \ \ldots$$

Дифференцируя это выражение по t, получаем:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_p = C_p = a_1 + 2b_1 t + 3e_1 t^2 + \ \ldots$$

Если удобно перейти к абсолютным температурам, то подставляем $t=T-273{,}15$:

$$C_p = a_1 + 2b_1 T - 2b_1 \cdot 273{,}15 + 3e_1 T^2 - 3e_1 \cdot 273{,}15^2 + \ \ldots$$

Объединив свободные члены, получим уравнение типа (I, 35).

Зависимость теплоемкости газов и кристаллических тел от температуры может быть также выражена функциями Планка — Эйнштейна и Дебая. Эти функции являются результатом применения к теории теплоемкости принципов квантовой теории в упрощенной форме. Они, в противоположность степенным рядам, могут быть использованы при невысоких и низких температурах вплоть до 0° К.

Колебательное слагаемое теплоемкости газа на одну степень свободы по уравнению Планка—Эйнштейна равно:

$$C_{\text{кол.}} = \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \frac{Re^{-\Theta/T}}{(e^{\Theta/T}-1)^2} = PE\left(\frac{\Theta}{T}\right)$$

Единственной постоянной этого уравнения, характеризующей индивидуальный газ, является характеристическая температура

$\Theta = \frac{h\nu_0}{k}$ (ν_0 — частота собственных колебаний молекулы, k — константа Больцмана), а переменной является отношение Θ/T.

Функция Дебая $D\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ выражает теплоемкость C_v кристаллического вещества в зависимости от отношения Θ/T. Эта функция довольно сложна, но включает также только характеристическую постоянную вещества $\Theta = \frac{h\nu_m}{k}$ (ν_m — максимальная частота колебаний атомов кристаллической решетки).

§ 11. Энтальпия

Уравнение первого закона термодинамики для процессов, где совершается только работа расширения, приобретает вид:

$$\delta Q = dU + p\,dv \tag{I, 36}$$

Если процесс идет при постоянном давлении, то, интегрируя, получаем

$$Q_p = U_2 - U_1 + p\,(v_2 - v_1) \tag{I, 37}$$

или

$$Q_p = (U_2 + pv_2) - (U_1 + pv_1) = H_2 - H_1 \tag{I, 38}$$

Так как p и v — параметры состояния, а U — функция состояния, то сумма $U+pv$ является также функцией состояния и ее изменение в процессе не зависит от пути процесса, а лишь от начального и конечного состояний. Эта функция называется *энтальпией** и обозначается символом H. Определением величины H служит тождество:

$$H \equiv U + pv \tag{I, 39}$$

Из уравнения (I, 38) видно, что теплота, поглощаемая при постоянном давлении, равна приросту энтальпии ΔH и не зависит от пути процесса.

Для нахождения полного дифференциала функции H дифференцируем уравнение (I, 39):

$$dH = dU + p\,dv + v\,dp$$

Подставив значение dU из уравнения (I, 36) и затем значение δQ из уравнения (I, 17а), получим:

$$dH = \delta Q + v\,dp = h\,dp + c_p\,dT + v\,dp = (h + v)\,dp + c_p\,dT \tag{I, 40}$$

Если давление постоянно, то

$$dH = c_p\,dT \tag{I, 40а}$$

* Функцию H часто называют теплосодержанием. Этот термин может вызвать неправильные представления, так как при абсолютном нуле $H_0>0$, тогда как теплота не поглощается и не выделяется. Мы не будем пользоваться этим термином.

Изменение энтальпии может быть во многих случаях легко измерено, вследствие чего эта функция находит широкое применение при термодинамических исследованиях, особенно для процессов, протекающих при постоянном давлении.

Абсолютное значение энтальпии не может быть вычислено с помощью уравнений термодинамики, так как оно включает в себя абсолютную величину внутренней энергии.

Энтальпией вещества часто, хотя и неточно, называют также прирост энтальпии при переходе к данной температуре от стандартной температуры 298,15°K $(H^\circ_T - H^\circ_{298})$ или от 0° K$(H^\circ_T - H^\circ_0)$ при постоянном давлении.

Верхний индекс указывает на стандартное состояние вещества, а именно: один моль индивидуального химического соединения, взятого в чистом виде при 1 *атм* и температуре T в том агрегатном состоянии, которое устойчиво при данных условиях (если нет специальной оговорки) *.

Величины $H^\circ_T - H^\circ_0$ или $H^\circ_T - H^\circ_{298}$ складываются из величин, получаемых путем интегрирования теплоемкости в соответствующих пределах температур и приростов энтальпии при агрегатных превращениях (т. е. теплот агрегатных превращений λ):

$$\lambda = \Delta H_{\text{агр}} = Q_{p,\ \text{агр}}$$

Так, для моля водяного пара величина $H^\circ_T - H^\circ_0$ при 400° K находится как сумма:

$$H^\circ_T - H^\circ_0 = \int_0^{273,15} C_{p,\text{т}}\,dT + \lambda_{\text{пл}} + \int_{273,15}^{373,15} C_{p,\text{ж}}\,dT + \lambda_{\text{исп}} + \int_{373,15}^{400} C_{p,\text{г}}\,dT \tag{I, 41}$$

где $\lambda_{\text{пл}}$ и $\lambda_{\text{исп}}$ — мольные теплоты плавления и испарения воды.

Индексы т, ж и г означают твердое, жидкое и газообразное состояние.

Величины $H^\circ_T - H^\circ_0$ и $H^\circ_T - H^\circ_{298}$ оказываются весьма полезными при расчетах химических равновесий и помещаются в справочные таблицы термодинамических функций.

На рис. I, 7 представлены мольные значения величин $(H^\circ_T - H^\circ_0)$ некоторых веществ как функции температуры.

Найдем выражение для зависимости истинной теплоемкости и значения прироста энтальпии моля свинца при температурах 50 ÷ 200° C, при которых средние удельные теплоемкости свинца имеют следующие значения:

t, °C	50	100	150	200
C_p, *кал/г·град*	0,0299	0,0304	0,0306	0,0312

* В справочных таблицах приводятся величины, характеризующие вещество в стандартном состоянии, определяемом более узко, а именно при 1 *атм* и 298,15° K.

С помощью метода наименьших квадратов подбираем коэффициенты уравнения $\bar{c}_p = a + bt$:

$$a = 0{,}0297; \quad b = 0{,}0_5679$$

Следовательно

$$C_p = 0{,}0297 + 0{,}0_5679t$$

Откуда

$$Q_p = C_p t = 0{,}0297t + 0{,}0_5679t^2$$

и

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial t}\right)_p = 0{,}0297 + 0{,}0_41358t$$

Пользуясь уравнением (I, 40а), вычисляем прирост мольной энтальпии:

$$\Delta H = H_T^\circ - H_{298,15}^\circ = H_t^\circ - H_{25}^\circ = M \int_{25}^{t} C_p \, dt =$$

$$= 207{,}19 \cdot 0{,}0297\,(t - 25) + 207{,}19 \cdot 0{,}0_5679\,(t^2 - 25^2) = -154{,}7 + 6{,}154t + 0{,}001407t^2$$

где M — атомный вес свинца, равный 207,19.

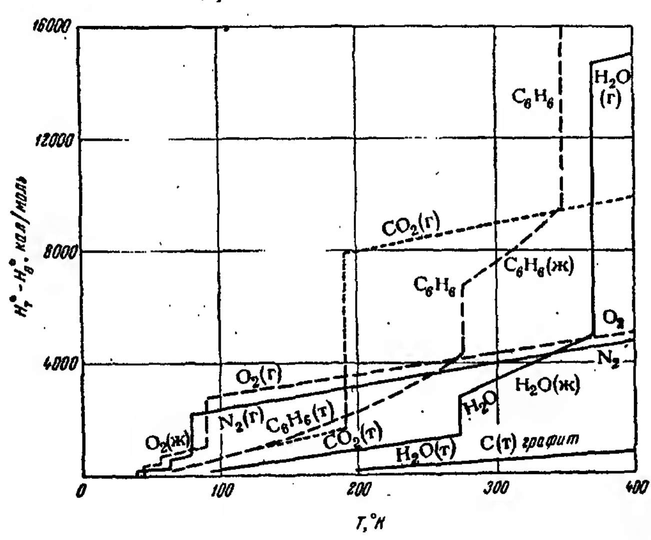


Рис. I, 7. Прирост энтальпии некоторых веществ как функция температуры.

Значения $H_t^\circ - H_{25}^\circ$ для указанных температур равны: 157; 474; 799; 1130 *кал/моль*.

§ 12. Применение первого закона термодинамики к идеальным газам

Газ, состояние которого описывается уравнением Клапейрона—Менделеева

$$pV = RT \tag{I, 42}$$

(для одного моля газа), называется *идеальным газом.*

Состояние идеального газа — это предельное состояние реальных газов при бесконечно малом давлении. Чем выше температура, тем ближе состояние реального газа к идеальному при данном давлении. Однако свойства реального газа всегда отклоняются от свойств идеального газа, так как уравнение (I, 42) является предельным законом для неосуществимого состояния, при котором давление равно нулю. В применении к реальным газам уравнение (I, 42) является приближенным, согласующимся с действительными свойствами газа тем лучше, чем меньше давление (и выше температура).

Другим признаком идеального газа является его подчинение установленному опытным путем *закону Гей-Люссака — Джоуля*, согласно которому внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры и не зависит от объема и давления.

Это свойство идеального газа, как будет показано ниже (стр. 119), вытекает из уравнения Клапейрона — Менделеева и второго закона термодинамики.

Закон Гей-Люссака — Джоуля является выводом из опытов Гей-Люссака (1809) и Джоуля (1844).

Опыт Гей-Люссака — Джоуля заключается в следующем. Два баллона, соединенные трубкой с краном, погружены в ванну с водой, температура которой измеряется термометром. В одном из баллонов находится газ при некотором давлении p (кран закрыт), другой сосуд пустой ($p=0$). При открывании крана газ частично переходит из первого сосуда во второй и давления уравниваются. Температура воды в ванне при этом остается неизменной. Следовательно, теплота расширения газа равна нулю. Так как объем системы из двух сосудов оставался постоянным, то и работа равна нулю (изохорный процесс). Следовательно, по первому закону термодинамики $U_2 - U_1 = 0$, т. е. внутренняя энергия газа не изменяется при изменении его объема. Таким образом, внутренняя энергия газа при небольших давлениях не зависит от объема.

Позднейшие, более точные опыты Джоуля и Томсона показали, что при изменении объема реальных газов всегда наблюдаются отклонения от закона Гей-Люссака — Джоуля, который тем точнее выполняется, чем ближе состояние газа к идеальному.

Из закона Гей-Люссака—Джоуля следует, что для идеальных газов:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0$$

т. е. внутреннее давление в идеальных газах равно нулю и калорический коэффициент l [см. уравнение (I, 18)] численно равен внешнему давлению

$$l = p \tag{I, 43}$$

Подставив это значение l в уравнение (I, 17), получим при постоянной температуре:

$$\delta Q = l\,dv = p\,dv = \delta A$$

т. е. работа изотермического расширения идеального газа равна поглощенной теплоте.

Используя уравнения (I, 43) и (I, 22), получаем для идеального газа:

$$h = -v \tag{I, 44}$$

Разность теплоемкостей идеальных газов можно найти из уравнения (I, 23). Определив из уравнения (I, 42) производную $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$ (для одного моля газа) и подставив это значение, а также значение l из уравнения (I, 43) в уравнение (I, 23), получим:

$$C_p - C_v = l\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = p \cdot \frac{R}{p} = R \tag{I, 45}$$

Рассмотрим адиабатные процессы ($\delta Q = 0$) в идеальных газах. Из уравнений (I, 17) и (I, 43) получаем:

$$p\,dV + C_v\,dT = 0 \tag{I, 46}$$

Подставим p из уравнения (I, 42) и разделим переменные:

$$\frac{R}{V}\,dV + \frac{C_v}{T}\,dT = 0$$

Полагая C_v независимым от T и интегрируя, получаем:

$$R \ln V + C_v \ln T = \text{const}$$

Заменяем $R = C_p - C_v$ [согласно уравнению (I, 45)], делим на C_v и потенцируем:

$$V^{C_p/C_v - 1} T = V^{\gamma - 1} T = e^{\text{const}/C_v} = K \tag{I, 47}$$

где $\gamma = C_p/C_v$ и K — постоянная.

Подстановка $T = \frac{pV}{R}$ приводит к известному уравнению адиабаты:

$$pV^{\gamma} = KR = K' \tag{I, 48}$$

Исключив V из уравнений (I, 47) и (I, 48), получим третью возможную форму уравнения адиабаты:

$$p^{1-\gamma} T^{\gamma} = K'' \tag{I, 49}$$

Уравнение работы адиабатического расширения идеального газа было получено ранее [см. уравнение (I, 28)]. Подставляя в это уравнение $T = \frac{pV}{R}$ и используя уравнение (I, 45), получаем:

$$A = \frac{C_v}{R}(p_1V_1 - p_2V_2) = \frac{p_1V_1 - p_2V_2}{C_p/C_v - 1} = \frac{p_1V_1 - p_2V_2}{\gamma - 1} \tag{I, 50}$$

Работа этого процесса совершается за счет внутренней энергии газа.

Уравнения (I, 47), (I, 48) и (I, 49), так же как и уравнения (I, 43) и (I, 46), являются термодинамическими уравнениями, так как они вытекают из первого закона термодинамики. Одновременно они являются следствием уравнения состояния идеального газа и поэтому приложимы лишь к идеальным газам и не являются общими термодинамическими уравнениями, справедливыми для любых систем.

В дальнейшем мы рассмотрим большое число термодинамических уравнений, вытекающих из законов термодинамики и из того или иного уравнения состояния. Следует отличать эти ограниченно приложимые уравнения от общих термодинамических уравнений, не связанных с уравнением состояния.

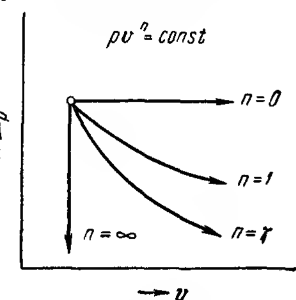


Рис. I, 8. Простейшие политропные процессы.

Рассмотренные ранее отдельные типы процессов (изохорный, изобарный, изотермический и адиабатный) являются частными предельными случаями реальных процессов. Соответствующие им теплоемкости также являются частными видами теплоемкости. Реальные процессы в газах часто протекают по путям, промежуточным между указанными. Эти процессы носят общее название *политропных процессов* или *политроп* и могут приближенно характеризоваться значениями некоторого коэффициента $\alpha = \frac{dU}{\delta Q}$, политропной теплоемкости C или показателя политропы n в *уравнении политропы*.

Уравнение политропы идеального газа имеет вид:

$$pv^n = \text{const} \tag{I, 51}$$

Теплоемкость политропного процесса выражается уравнением

$$C = \frac{C_v}{\alpha} = C_v \frac{\delta Q}{dU} \tag{I, 52}$$

Ниже приводятся значения n и C для простейших процессов:

	n	C		n	C
Изобарный	0	C_p	Адиабатный*	γ	0
Изотермический*	1	∞	Изохорный	∞	C_v

* Теплоемкость изотермического процесса должна быть приравнена бесконечности, так как конечное поглощение теплоты при таком процессе (например, теплота изотермического расширения) не сопровождается повышением температуры ($\Delta t = 0$), поэтому $C = \frac{Q}{\Delta t} = \infty$. Аналогичные рассуждения для адиабатного процесса приводят к выводу, что $C = 0$.

На рис. I, 8 схематически изображены эти простейшие процессы как частные случаи семейства политропных процессов, для которых n больше 0 и может превышать $\gamma = C_p/C_v$.

ГЛАВА II

ТЕРМОХИМИЯ

§ 1. Теплоты химических реакций. Закон Гесса

При химических превращениях происходит изменение внутренней энергии системы, обусловленное тем, что внутренняя энергия продуктов реакции отличается от внутренней энергии прореагировавших веществ.

Изучение изменений внутренней энергии при химических превращениях имеет большое значение для развития теоретических основ химии, так как является одним из основных путей для изучения энергии отдельных химических связей в молекуле и количественного познания прочности этих связей и реакционной способности молекул. Кроме того, изменения внутренней энергии при реакции (или теплота реакции) являются необходимыми исходными величинами для термодинамических расчетов химических реакций (определение константы равновесия, выход продуктов реакции), имеющих большое значение для химических исследований и в химико-технологической практике.

Изменение внутренней энергии в процессе химического превращения вещества происходит, как и в других случаях, путем поглощения (или выделения) теплоты и совершения работы. Последняя обычно мала; она может быть вычислена или ею можно пренебречь. Теплота же реакции часто значительна; она может быть во многих случаях непосредственно измерена. Изучением теплот химических реакций занимается *термохимия*.

Изменение внутренней энергии при химической реакции, в соответствии с первым законом термодинамики, не зависит от пути, по которому протекает реакция, а лишь от химической природы и состояния начальных и конечных веществ реакции *.

Теплота реакции в общем не является изменением функции состояния и зависит от пути процесса. Однако по крайней мере в двух простейших случаях независимость от пути распространяется на теплоты процесса (в том числе и химической реакции).

Если реакция протекает при постоянном объеме и при этом не совершается электрической и других видов работы ($A=0$), то, со-

* Мы рассматриваем исходные вещества и продукты реакции всегда при одной и той же температуре.

гласно уравнению (I, 26), при $T=\text{const}$ теплота реакции будет равна:

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U \qquad \text{(II, 1)}$$

Если реакция протекает при постоянном давлении и совершается только работа объемного расширения (другие виды работы отсутствуют), то в соответствии с уравнениями (I, 26), (I, 36) и (I, 38), при $T=\text{const}$ теплота * реакции будет равна:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \qquad \text{(II, 2)}$$

Таким образом, в указанных двух случаях теплота процесса равна изменению функций состояния, поэтому она не зависит от пути процесса, а зависит лишь от начального и конечного состояния.

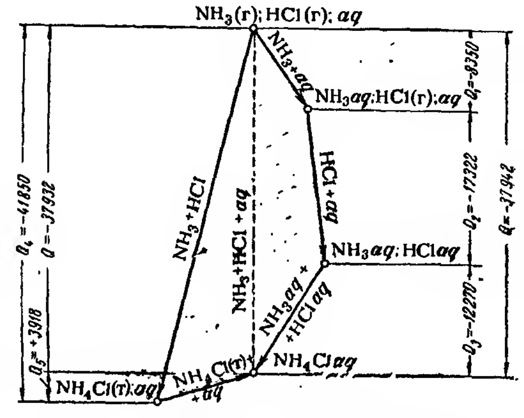


Рис. II, 1. Схема для вычисления теплоты реакции по закону Гесса.

Например, водный раствор хлористого аммония может быть получен из газообразных аммиака и хлористого водорода и жидкой воды следующими двумя путями:

I

NH_3 (г) + aq = NH_3aq (I)**

HCl (г) + aq = HCl aq (II)

NH_3 aq + HCl aq = NH_4Cl aq (III)

II

NH_3 (г) + HCl (г) = NH_4Cl (т) (IV)

NH_4Cl (т) + aq = NH_4Cl aq (V)

Как видно из рис. II, 1, на котором схематически представлены оба процесса и показаны теплоты соответствующих реакций, теплота процесса, проведенного по первому пути, равна —37 942 *кал*, а теплота второго процесса составляет —37 932 *кал*, т. е. практически совпадают (разница составляет около 0,02%). Таким образом, $Q_1+Q_2+Q_3=Q_4+Q_5$.

Указанный закон независимости суммарной теплоты химической реакции от пути процесса был открыт в 1836 г., еще до

* Теплота химической реакции при постоянном давлении при отсутствии всех видов работ, кроме работы расширения, называется также *тепловым эффектом реакции*. Мы не будем пользоваться этим термином, как излишним, и будем называть величины $Q_p=\Delta H$ и $Q_v=\Delta U$ *теплотами реакции при постоянных давлении* или *объеме* соответственно.

** aq — символ большого количества воды, достаточного для получения разбавленного раствора одного моля вещества.

установления первого закона термодинамики, русским ученым Г. И. Гессом и носит его имя.

Закон Гесса, называемый также *законом постоянства сумм теплот реакций*, является основным законом термохимии; он гласит: если из данных исходных веществ можно получить заданные конечные продукты разными путями, то суммарная теплота процесса на одном каком-нибудь пути равна суммарной теплоте процесса на любом другом пути, т. е. не зависит от пути перехода от исходных веществ к продуктам реакции.

Очевидно, что закон Гесса вытекает из первого закона термодинамики при ограничивающих условиях:

$$v = \text{const} \quad \text{или} \quad p = \text{const}$$

Для облегчения расчетов теплот реакций можно пользоваться двумя способами записи этих величин.

1. К правой части стехиометрического уравнения химической реакции прибавляют член, показывающий разность между внутренними энергиями (или энтальпиями) исходных веществ и продуктов реакции, т. е. убыль внутренней энергии (энтальпии) системы. Если эта убыль положительна, то при реакции теплота выделяется, если убыль отрицательна, то теплота поглощается извне*. Уравнения, записанные таким образом, называются *термохимическими*.

Например, окисление жидкого бензола до газообразной двуокиси углерода и жидкой воды, протекающее с выделением теплоты, запишется следующим образом:

$$C_6H_6\ (\text{ж}) + 7^1/_2O_2 = 6CO_2 + 3H_2O\ (\text{ж}) + 780\,980\ \textit{кал}$$

Рядом с химическими формулами ставят символы (т), (ж) и (г), указывающие на твердое, жидкое и газообразное состояние соответствующего компонента. Эти символы обычно опускают, когда при условиях проведения реакции агрегатное состояние компонента реакции является вполне определенным. Так, например, теплоту образования ацетилена можно записать следующим образом:

$$2C + H_2 = C_2H_2 - 54\,190\ \textit{кал}$$

В этом случае теплота поглощается.

2. Более принята в настоящее время иная запись теплот химических реакций.

Наряду со стехиометрическим уравнением реакции записывается величина разности между внутренними энергиями (энтальпиями) продуктов реакции и исходных веществ, т. е. величина $Q_v = \Delta U\ (Q_p = \Delta H)$ — прирост внутренней энергии (энтальпии). Если этот прирост положителен, то теплота при реакции поглощается, если он отрицателен, то теплота — выделяется.

Такая запись приведенных выше реакций имеет вид:

$$C_6H_6\ (\text{ж}) + 7^1/_2O_2 = 6CO_2 + 3H_2O\ (\text{ж}); \quad Q_p = \Delta H^\circ = -780\,980\ \textit{кал}$$

$$2C + H_2 = C_2H_2; \quad Q_p = \Delta H^\circ = 54\,190\ \textit{кал}$$

Значок ° при ΔH° указывает на стандартные состояния всех исходных веществ и продуктов реакции (см. стр. 50).

Такая система записи теплот химических реакций называется *термодинамической*. Она, как правило, будет применяться в этой книге. В отдельных случаях, когда применяется термохимическая система, вводятся обозначения $\overline{Q}_v$ и $\overline{Q}_p$.

Реакции, при которых теплота поглощается ($\Delta H > 0$), называются *эндотермическими*, а реакции, протекающие с выделением теплоты ($\Delta H < 0$), называются *экзотермическими*.

Соотношение между величинами $Q_v = \Delta U$ и $Q_p = \Delta H$ легко устанавливается следующим путем. Согласно уравнению (I, 19) при постоянном давлении $\Delta U = Q_v + (\partial U/\partial v)_T \Delta v$, а $Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta v$. Отсюда

$$Q_p = Q_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + p\right]\Delta v \qquad \text{(II, 3)}$$

Если в реакции участвуют только твердые и жидкие вещества, то Δv незначительно и можно считать $Q_p \approx Q_v$. Если же в изучаемой химической реакции образуются или исчезают также газообразные вещества при небольших давлениях, то связанное с этим изменение объема при постоянных давлении и температуре значительно. Оно определяется из уравнения состояния идеальных газов и равно:

$$\Delta v = \Delta n\,\frac{RT}{p}$$

где Δn — прирост числа молей газообразных участников реакции в соответствии с ее стехиометрическим уравнением. Подставляя это значение Δv в уравнение (II, 3) и принимая во внимание, что для идеальных газов $(\partial U/\partial v)_T = 0$, получим:

$$Q_p = Q_v + p\,\Delta v = Q_v + \Delta nRT \qquad \text{(II, 4)}$$

Найдем значение Q_v для реакции окисления бензола (см. стр. 57) при $T = 298°$ К, если при той же температуре $Q_p = \Delta H^\circ = -780\,980$ *кал*.

В этом случае $\Delta n = 6 - 7^1/_2 = -1^1/_2$, поэтому

$$Q_v = Q_p - \Delta nRT = -780\,980 + 1{,}5 \cdot 2 \cdot 298 = -780\,086\ \textit{кал}$$

Большое значение закона Гесса заключается в том, что, пользуясь им, можно вычислять неизвестную теплоту реакции путем комбинирования стехиометрических уравнений и теплот других

* Эта система знаков для теплоты реакции называется *термохимической*.

реакций, изученных термохимически. При этом необходимо только сравнивать теплоты различных реакций в одних и тех же условиях.

Так, зная теплоты реакций окисления углерода (графита) и окиси углерода, можно вычислить теплоту образования окиси углерода $C + {}^1/_2O_2 = CO$ и теплоту реакции $C + CO_2$.

Написав соответствующие уравнения

$$C\,(гр.) + O_2 = CO_2; \qquad \Delta H^\circ_{I} = -94\,030 \qquad (I)$$

$$CO + {}^1/_2O_2 = CO_2; \qquad \Delta H^\circ_{II} = -67\,640\ кал \qquad (II)$$

$$C\,(гр.) + {}^1/_2O_2 = CO; \qquad \Delta H^\circ_{III} = ? \qquad (III)$$

$$C\,(гр.) + CO_2 = 2CO; \qquad \Delta H^\circ_{IV} = ? \qquad (IV)$$

и вычитая из реакции (I) реакцию (II), получим реакцию (III). Следовательно

$$\Delta H^\circ_{III} = \Delta H^\circ_{I} - \Delta H^\circ_{II} = -26\,390\ кал$$

Реакция (III) неосуществима в чистом виде, поэтому теплоту образования CO можно найти только путем вычисления указанным способом или путем комбинирования данных для других химических реакций.

Аналогично находим теплоту реакции (IV):

$$(IV) = (I) - 2\,(II) \quad и \quad \Delta H^\circ_{IV} = \Delta H^\circ_{I} - 2\,\Delta H^\circ_{II} = 41\,250\ кал$$

Таким путем можно найти теплоты множества других реакций.

Большое значение имеет нахождение таким путем теплот реакций органических соединений, которые почти никогда не протекают однозначно и до конца *.

Для соответствующего расчета часто используют теплоты сгорания органических соединений, что объясняется двумя причинами. Во-первых, горение в кислороде является реакцией, общей для всех органических веществ и идущей при соблюдении некоторых условий до конца, т. е. полностью и однозначно. Во-вторых, техника сожжения органических веществ при постоянном объеме достигла высокого совершенства и позволяет определять теплоты сгорания с точностью до $\pm 0{,}02\%$.

Комбинируя теплоты сгорания, можно вычислить теплоты любой химической реакции между органическими веществами.

Найдем, например, теплоту реакции:

$$C_6H_6(ж) = 3C_2H_2; \quad \Delta H^\circ_{I} = ? \qquad (I)$$

* Примерами реакций органических веществ, протекающих однозначно, до конца и достаточно быстро (в несколько минут) являются реакция соединения хлористого водорода с газообразными и твердыми аминами, а также изученная В. Ф. Лугининым и И. А. Каблуковым (1906) реакция присоединения брома к непредельным соединениям.

Теплоты сгорания бензола и ацетилена имеют следующие значения:

$$C_6H_6\ (ж) + 7{}^1/_2O_2 = 6CO_2 + 3H_2O\ (ж);$$

$$\Delta H^\circ_{II} = -780\,980\ кал \qquad (II)$$

$$C_2H_2 + 2{}^1/_2O_2 = 2CO_2 + H_2O; \quad \Delta H^\circ_{III} = -310\,620\ кал \qquad (III)$$

Так как (I) = (II) — 3(III), следует, что

$$\Delta H^\circ_{I} = \Delta H^\circ_{II} - 3\,\Delta H^\circ_{III} = 150\,880\ кал$$

Обобщая полученный результат, легко прийти к следующему выводу: теплота реакции равна сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции.

Большим, но неизбежным недостатком расчета теплот реакций по теплотам сгорания является уменьшение относительной точности получаемых результатов по сравнению с точностью исходных данных.

Кроме сложения ошибок, допущенных при измерении теплот сгорания реагентов, здесь имеет значение то, что теплота реакции между реагентами почти всегда меньше (и обычно много меньше) теплот сгорания реагентов. Так, в рассмотренном примере ΔH°_{I} в пять раз меньше величины ΔH°_{II}, и ошибка в последней, вероятно, равная ± 200 *кал*, составляет уже 0,15% от величины ΔH°_{I}. Во многих случаях относительная ошибка получаемой таким путем величины равняется нескольким процентам, а для реакций, теплота которых невелика, например для реакции изомеризации, ошибка может доходить до многих десятков процентов.

§ 2. Теплоты образования химических соединений

Закон Гесса дает возможность рассчитать теплоты множества различных реакций по минимальному числу теплот некоторых реакций. В качестве последних обычно принимают теплоты образования химических соединений. *Теплотой образования соединения* называется теплота образования (обычно при постоянном давлении) одного моля соединения из соответствующих простых веществ. При этом считают, что простые вещества реагируют в виде той модификации и в том агрегатном состоянии, которые отвечают наиболее устойчивому состоянию элементов при данной температуре и при давлении 1 *атм*.

Реакции образования соединения из простых веществ в ряде случаев могут осуществляться (соединение железа и серы с образованием сернистого железа, образование двуокиси углерода при горении углерода и т. д.), и теплота образования может быть измерена. Однако большей частью теплоты образования соединений

получаются путем расчета по закону Гесса из других термохимических величин.

Так, например, теплота образования бензола

$$6C\ (гр.) + 3H_2 = C_6H_6\ (ж);\quad \Delta H^\circ_{I} = ? \qquad (I)$$

может быть вычислена, если известны теплоты сгорания бензола, углерода (графита) и водорода:

$$C_6H_6\ (ж) + 7^1/_2O_2 = 6CO_2 + 3H_2O\ (ж);\quad \Delta H^\circ_{II} = -780\,980\ кал \qquad (II)$$

$$C\ (гр.) + O_2 = CO_2;\quad \Delta H^\circ_{III} = -94\,050\ кал \qquad (III)$$

$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O\ (ж);\quad \Delta H^\circ_{IV} = -68\,320\ кал \qquad (IV)$$

Действительно, так как (I) = 6(III) + 3(IV) — (II), следует, что

$$\Delta H^\circ_{I} = 6\,\Delta H^\circ_{III} + 3\,\Delta H^\circ_{IV} - \Delta H^\circ_{II} = -564\,300 - 204\,960 + 780\,980 = 11\,720\ кал$$

Соединения, теплота образования которых положительна ($\Delta H^\circ > 0$), называются *эндотермическими*; соединения, теплота образования которых отрицательна ($\Delta H^\circ < 0$), называются *экзотермическими*. Бензол, таким образом, является эндотермическим соединением, а двуокись углерода и вода — экзотермическими.

Теплота образования соединения может быть вычислена по закону Гесса путем составления циклов, в которые входят различные процессы (образование кристаллической решетки, растворение, гидратация, испарение и др.).

На рис. II, 2 изображены в качестве примера некоторые термохимические циклы, пользуясь которыми, можно найти теплоту образования хлористого натрия, при условии, конечно, что теплоты всех остальных процессов, входящих в цикл, известны (аналогичные циклы могут быть составлены для нахождения теплот образования любых других соединений). По левому циклу теплота образования NaCl равна теплоте испарения Na плюс теплота диссоциации Cl_2 на атомы плюс теплота ионизации атомов Na и Cl минус теплота образования кристаллической решетки NaCl из ионов. По малому среднему циклу теплота образования NaCl равна теплоте образования водного раствора ионов Na' и Cl' минус теплота растворения NaCl.

Указанная выше относительная ошибка, получающаяся при расчете теплоты образования соединения по закону Гесса, особенно велика для левого цикла (рис. II, 2).

В целях сопоставления использования для расчетов по закону Гесса, теплоты образования химических соединений вычисляются для стандартной температуры (25° С, т. е. 298,15° К) и давления 1 *атм*. Они часто называются *стандартными теплотами образования** и обозначаются ΔH°_{298}.

Стандартные теплоты образования табулированы. При этом для удобства расчетов во многих случаях вычисляют и помещают в таблицы стандартные теплоты образования химических соединений в таких агрегатных состояниях, которые неустойчивы (и даже невозможны) при стандартных условиях. Так, например, в таблицы включают теплоту образования водяного пара в гипотетическом состоянии идеального газа при 25° С и 1 *атм*, равную —57 798 *кал*.

* Величины ΔH°_{298} нередко называют также *стандартными энтальпиями* образования. Очевидно, что стандартные энтальпии образования простых веществ равны нулю.

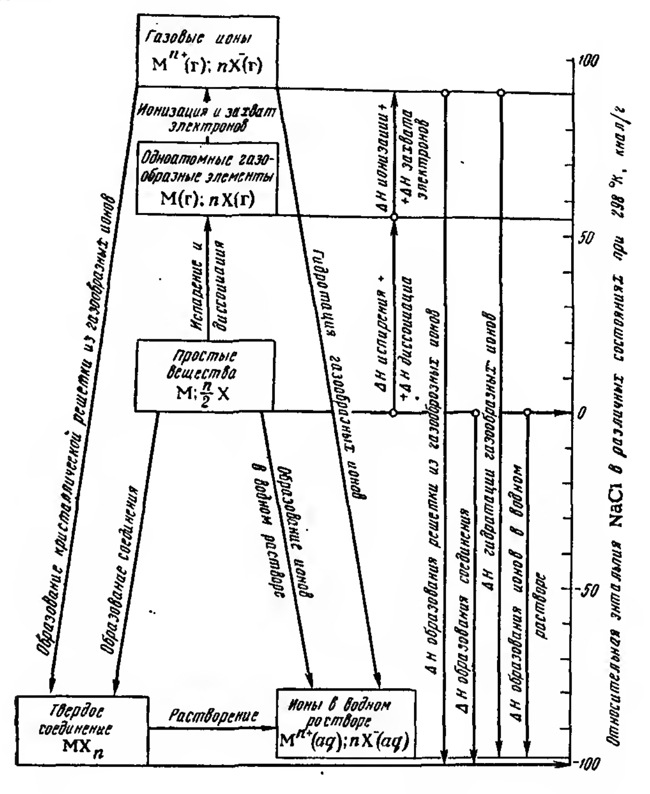


Рис. II, 2. Термохимические циклы для расчета теплот образования.

Пользуясь таблицами, можно вычислить теплоту любой химической реакции в стандартных условиях. Для этого нужно из суммы теплот образования продуктов реакции вычесть сумму теплот образования исходных веществ. Практически это удобно делать, записав интересующую реакцию и написав под формулой каждого химического соединения стандартную теплоту его образования. Например:

$$\underset{-151\,700}{CaO} + \underset{0}{3C} = \underset{-14\,100}{CaC_2} + \underset{-24\,420}{CO}$$

Для этой реакции, согласно сказанному выше, получаем:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -14\,100 - 24\,420 + 151\,700 = +113\,180 \text{ кал}$$

В ряде случаев представляет интерес определение теплоты образования химического соединения не из простых веществ, а из атомов, т. е. из гипотетических одноатомных газов (*атомная теплота образования*). Выделяющаяся при таком (мысленном) процессе теплота является мерой энергии всех связей и взаимодействий между атомами в молекуле и имеет большое значение для познания энергии химических связей.

Для вычисления атомной теплоты образования необходимо учесть теплоту возгонки твердых веществ и теплоту диссоциации молекул газообразных веществ на атомы.

Например, атомная теплота образования моля газообразной воды получается путем сопоставления теплот следующих реакций:

$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O \text{ (г)}; \qquad \Delta H^{\circ}_{I} = -57\,800 \text{ кал} \qquad (I)$$

$$H_2 = 2H; \qquad \Delta H^{\circ}_{II} = 103\,800 \text{ кал} \qquad (II)$$

$$O_2 = 2O; \qquad \Delta H^{\circ}_{III} = 117\,400 \text{ кал} \qquad (III)$$

$$2H + O = H_2O \text{ (г)}; \qquad \Delta H^{\circ}_{IV} = ? \qquad (IV)$$

Так как (IV) = (I) — (II) — ½(III), то

$$\Delta H^{\circ}_{IV} = -57\,800 - 103\,800 - 58\,700 = -220\,300 \text{ кал}$$

§ 3*. Цикл Борна — Хабера

Циклы, изображенные на рис. II, 2, дают возможность вычислить теплоты любых входящих в них процессов. Так, цикл, изображенный слева, который называется *циклом Борна — Хабера*, используется для расчета *энергии кристаллической решетки*. Так называется энергия, поглощаемая при разрушении одного моля кристаллического вещества с образованием газообразных одноатомных ионов, удаленных друг от друга (идеальный газ), или убыль энергии при обратной реакции. Вычислить энергию кристаллической решетки можно следующим образом.

Осуществим мысленно цикл Борна — Хабера, проводя последовательно процессы, указанные ниже*:

I. Возгонка Na и диссоциация Cl_2 на атомы:

$$Na \text{ (т)} \longrightarrow Na \text{ (г)}; \qquad \Delta H^{\circ}_{Ia} = 25{,}98 \qquad (Ia)$$

$${}^1/_2Cl_2 \longrightarrow Cl \text{ (г)}; \qquad \Delta H^{\circ}_{I6} = 29{,}01 \qquad (Iб)$$

$$\Delta H^{\circ}_{I} = \Delta H^{\circ}_{Ia} + \Delta H^{\circ}_{I6} = 54{,}99 \approx 55{,}0$$

* Соответствующие теплоты будем относить к стандартному состоянию и выражать в *ккал/моль*.

II. Ионизация атомов натрия и хлора:

$$Na \text{ (г)} \longrightarrow Na^+ \text{ (г)} + e^-; \qquad \Delta H^{\circ}_{IIa} = 118{,}6 \qquad (IIa)$$

$$Cl \text{ (г)} + e^- = Cl^- \text{ (г)}; \quad \Delta H^{\circ}_{II6} = -87{,}3^* \qquad (IIб)$$

$$\Delta H^{\circ}_{II} = \Delta H^{\circ}_{IIa} + \Delta H^{\circ}_{II6} = 31{,}3$$

III. Соединение газообразных ионов с образованием моля кристаллического хлористого натрия:

$$Na^+ \text{ (г)} + Cl^- \text{ (г)} \longrightarrow NaCl \text{ (т)};$$
$$\Delta H^{\circ}_{III} = ? \qquad (III)$$

Теплота обратной реакции и есть энергия кристаллической решетки:

$$U = -\Delta H^{\circ}_{III}$$

IV. Разложение моля кристаллического NaCl на исходные кристаллический натрий и молекулярный хлор. Теплота этого процесса равна стандартной теплоте образования кристаллического хлористого натрия Q_p с обратным знаком:

$$NaCl \text{ (т)} \longrightarrow Na \text{ (т)} + {}^1/_2Cl_2 \text{ (г)}$$
$$\Delta H^{\circ}_{IV} = -Q_p = 98{,}232 \approx 98{,}2 \qquad (IV)$$

Цикл замкнут, и суммарное изменение энтальпии равно нулю, т. е.

$$\Sigma \Delta H = 55{,}0 + 31{,}3 - U + 98{,}2 = 0$$

Отсюда энергия кристаллической решетки:

$$U = 184{,}5 \text{ ккал/моль}$$

Точность полученной величины определяется погрешностью наименее точно известного слагаемого, каким является сродство к электрону атома хлора. Эта величина часто находится из того же цикла Борна — Хабера; в этот цикл подставляется величина энергии кристаллической решетки, вычисляемая по уравнению Борна, которое учитывает энергию электростатического взаимодействия ионов в кристаллической решетке.

§ 4*. Некоторые термохимические закономерности

В настоящее время экспериментально установлены теплоты образования очень многих, но далеко не всех химических соединений. Это объясняется тем, что невозможно подвергнуть термохимическому исследованию все известные и вновь открываемые химические соединения. Вместе с тем до сих пор отсутствует точная теория, позволяющая вычислить теплоту образования любого соединения из небольшого числа данных (например, из энергий химических связей). Поэтому, наряду с необходимостью накопления точных экспериментальных данных для возможно большего числа веществ, весьма полезны приближенные закономерности, часто лишенные пока теоретического обоснования и найденные путем сопоставлении большого числа опытных данных. Такие эмпирические закономерности могут служить для приближенного расчета теплот образования в тех случаях, когда опытные данные отсутствуют, а также для предварительной

* Эта величина (со знаком плюс) носит название *сродство* (атома хлора) *к электрону*. Она известна менее точно, чем другие величины этого цикла.

оценки экспериментальных данных, надежность которых подвергается сомнению *.

Рассмотрим некоторые из эмпирических закономерностей для термохимических расчетов.

А. М. Беркенгейм установил (1925) для теплот образования неорганических соединений приближенное правило, согласно которому теплота образования одного грамм-эквивалента соединения какого-либо элемента приблизительно равна среднему арифметическому из теплот образования аналогичных соединений элементов, соседних с данным в ряду или периоде таблицы Менделеева

А. Ф. Капустинский установил (1948), что теплоты образования соединения элемента с другими элементами одного ряда или одной подгруппы таблицы Менделеева, рассчитанные на один грамм-эквивалент, линейно зависят от логарифма порядкового номера Z этих элементов:

$$\frac{\Delta H^\circ}{n} = a \lg Z + b$$

Здесь n — валентность, a и b — постоянные.

Применяя это правило к узким группам аналогичных соединений родственных элементов, можно получить ориентировочные данные для теплот образования неизученных соединений.

Особенно много эмпирических правил найдено для теплот образования (или тесно связанных с ними теплот сгорания) органических соединений в газообразном состоянии. Правила эти основаны на эмпирическом подборе величин, характерных для различных функциональных групп и элементов структуры. В одном из методов эти величины, сведенные в таблицы, вводятся как поправки (добавочные члены) к теплоте образования основного, простейшего представителя данного класса соединений, которую надо знать.

Так, например, для вычисления теплоты образования *о*-диметилфталата $C_6H_4(COOCH_3)_2$ необходимо сложить теплоты следующих процессов:

1) образования основного вещества (газообразный бензол)	19,8 *ккал/моль*
2) первичного замещения H группой CH_3	−4,5 »
3) замещения H группой CH_3 в ортоположении	−6,3 »
4) замещения двух групп CH_3 группами COOH	2 (−87,0) »
5) замещения H в двух группах COOH группами CH_3	2 · 9,5 »

Суммируя, получаем, что теплота образования о-диметилфталата равна —146,0 *ккал/моль*.

Расчет по теплоте сгорания дает —147,1 *ккал/моль*.

Теплоты образования органических соединений наиболее рационально рассчитывать путем прямого сложения энергий (или теплот) отдельных связей в молекуле, при котором тщательно учитывается влияние соседних атомов на энергию данной связи (см. стр. 65).

Эмпирические закономерности известны и для теплот сгорания.

Д. П. Коновалов (1924) для вычисления теплот сгорания (*кал/моль*) предложил формулу:

$$\Delta H^\circ_{сгор} = -(47\,020m + 10\,500n + x)$$

где m — число атомов кислорода, необходимых для полного сгорания данного вещества; n — число молей образующейся воды; x — поправка, характеризующая гомологический ряд.

* Изложенные соображения о значении эмпирических закономерностей имеют общий характер и справедливы для закономерностей указанного типа в самых различных разделах физики и химии.

§ 5. Энергия химических связей

Понятие *энергия химической связи* означает (в прямом смысле) прирост энергии моля индивидуального вещества при разрушении отдельной определенной связи в каждой молекуле и при взаимном удалении образовавшихся двух частей молекулы. Эту величину можно рассчитать и на единичную связь. Такая *истинная* энергия отдельной химической связи в огромном большинстве случаев не поддается прямому определению (кроме двухатомных молекул). В отдельных случаях для простых молекул, состоящих из немногих атомов, энергия той или иной связи может быть определена из спектров.

Практически используемые энергии химических связей существенно отличны от рассмотренных выше. Практическая энергия связи является той долей энергии, поглощаемой при полной диссоциации молекулы на свободные атомы, которая приходится на данную связь. Складывая величины таких энергий для всех химических связей в молекуле, получаем то же значение энергии (теплоты) образования молекулы из свободных атомов (атомной теплоты образования), которое использовали при расчете энергии связей. Путь расчета атомных теплот образования соединений был рассмотрен выше (стр. 62). Зная атомные теплоты образования соединений и используя закон Гесса, можно найти энергии связей.

Например, рассчитать энергии связей C—H и C—C можно следующим образом.

Найдем атомные теплоты образования метана и этана, пользуясь теплотами следующих реакций *:

$$C\ (гр.) + 2H_2 = CH_4; \qquad \Delta H^\circ_{I} = -15{,}99\ ккал \qquad (I)$$

$$2C\ (гр.) + 3H_2 = C_2H_6; \qquad \Delta H^\circ_{II} = -16{,}52\ ккал \qquad (II)$$

$$C\ (гр.) = C\ (г); \qquad \Delta H^\circ_{III} = 172{,}7\ ккал \qquad (III)$$

$$H_2 = 2H; \qquad \Delta H^\circ_{IV} = 103{,}05\ ккал \qquad (IV)$$

Комбинируя уравнения I—IV, получаем:

$$CH_4 = C\ (г) + 4H; \qquad \Delta H^\circ_{V} = 394{,}80 \qquad (V)$$

$$C_2H_6 = 2C\ (г) + 6H; \qquad \Delta H^\circ_{VI} = 671{,}10 \qquad (VI)$$

Теплоты (энергии) диссоциации на атомы при 0° K равны суммам энергий всех связей в молекуле.

$$\Delta H^\circ_{V} = 394{,}80 = 4E_{C-H}; \qquad \Delta H^\circ_{VI} = 671{,}10 = E_{C-C} + 6E_{C-H}$$

Решая систему из этих двух уравнений, получим:

$$E_{C-H} = 98{,}70\ ккал/моль; \qquad E_{C-C} = 78{,}90\ ккал/моль$$

* При расчете используются значения теплот реакций, отнесенные к 0° K.

Значения энергий связей, которые могли бы быть положены в основу расчета теплот образования широкого круга соединений получают как средние величины, вычисленные из опытных термохимических данных для большого числа соединений данного ряда. Энергии некоторых важнейших связей, полученные путем усреднения, приведены в следующей таблице.

Энергия химических связей

Связь	Молекула	Энергия связи *ккал/моль*	Связь	Молекула	Энергия связи *ккал/моль*
C–H	Алканы	98,7	C–N	Амины, нитроалканы	65,9
C–H	Алкены	99,4	C≡N	HCN; $(CN)_2$ . .	207,9
C–H	Алкины, HCN, $CHCl_3$	96,3	O–H	H_2O	109,4
C–H	Бензол	100,7	O–H	Спирты	104,7
C–Cl	Алкилхлориды . . .	76,0	O–F	F_2O	45,0
C–Cl	CCl_4 и $CHCl_3$ . . .	75,8	O–Cl	Cl_2O	48,9
C–Cl	$COCl_2$	74,4	O–O	H_2O_2	33,3
C–Br	Алкилбромиды . . .	63,3	S–H	H_2S	86,8
C–I	Алкилиодиды	47,2	S–Cl	S_2Cl_2	71,0
C–C	Алканы $(CN)_2$ . . .	79,3	S=O	SO_2	125,9
C–C	RCHO; RR′CO . . .	83,8	S–S	S_2Cl_2	69,0
C–C	Бензольное кольцо .	116,4	N–H	NH_3, амины . .	92,0
C=C	Алкены	140,5	N=O	Нитроалканы . .	103,9
C≡C	Алкины	196,7			
C–O	Спирты, простые		N≡O	NO	149,4
	эфиры	79,6	N–N	N_2O_4	42,5
C=O	RCHO; RR′CO . . .	168,7	As–H	AsH_3	47,5
C=O	CO_2	191,0	AsCl	$AsCl_3$	60,3
C≡O	CO	255,8	As–Br	$AsBr_3$	51,8
			As–I	AsI_3	33,1
			As–As	As_4	15,1

Аналогичные таблицы, приводимые в различных справочниках и монографиях, содержат величины энергий связей, часто заметно различающиеся между собой. Причиной этого являются, во-первых, расхождение в величинах энергии возгонки углерода, положенных в основу расчета. Эти расхождения несущественны для практического использования таблиц, так как влияние этих величин элиминируется при обратном расчете теплот образования соединений из простых веществ с помощью той или иной таблицы. Второй, более существенной причиной расхождений (менее значительных), являются различные наборы исходных данных, положенные в основу отдельных таблиц.

Так как таблицы содержат средние величины, то рассчитанные с их помощью теплоты образования органических соединений содержат ошибку до 1—2 *ккал*.

Точность подобных расчетов сильно возрастает, если учесть, как влияет на энергию данной связи ее окружение в молекуле,

а именно типы связи атома углерода, участвующего в изучаемой связи, с другими атомами (например, связи обычная, двойная, тройная и т. д.) и природа атомов, связанных с атомом углерода.

В. М. Татевский показал (1951), что существенное влияние на энергию связи имеет валентный тип участвующих в ней атомов. Так, им установлены три типа связи C—H, различающихся по характеру связи атома углерода с другими атомами (кроме данного атома водорода), а именно $-\!\!\!\!>$C—H; $>\!\!\!\!\!\!=$C—H; ≡C—H. Все три типа различаются по величине энергии связи C—H. Возможно установление подтипов в зависимости от того, является ли атом углерода первичным, вторичным или третичным.

Аналогичным образом устанавливаются типы и подтипы связей C—C. Средние значения энергии типов и подтипов основных связей в молекулах органических соединений рассчитывают на основе большого экспериментального материала по теплотам сгорания. Зная эти значения, можно по методу, описанному выше (стр. 65), с большой уверенностью рассчитывать теплоты образования соединений с известной структурой.

В том случае, если экспериментально найдена атомная теплота образования соединения, структура молекулы которого неизвестна, последнюю можно установить, сравнивая опытное значение атомной теплоты образования с вычисленным в предположении, что молекула соединения имеет ту или иную структуру.

§ 6*. Теплоты растворения

При смешении жидкостей и при растворении в жидкостях твердых тел и газов происходит поглощение или выделение теплоты, которое нередко достигает значительной величины. Эта теплота определяется экспериментально путем непосредственного смешения компонентов в калориметре, а также может быть вычислена из других термодинамических величин.

Обычно теплота растворения рассчитывается на моль растворенного вещества, однако для растворов жидких компонентов она нередко относится к одному молю раствора.

Теплота растворения зависит от относительных количеств смешиваемых компонентов и от того, были ли они вначале взяты в чистом виде или один из них вводился в раствор с некоторой начальной концентрацией.

Теплота, выделяющаяся или поглощающаяся при смешении чистых веществ, называется ***интегральной теплотой растворения***. Зависимость интегральной теплоты растворения Q_n одного моля вещества от числа молей растворителя n может быть выражена эмпирической формулой. Вид этой формулы в случае смешения разных веществ может быть различным.

Известна формула Томсена для теплоты растворения $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в воде с образованием раствора, содержащего n молей воды на моль соли ($CuCl_2$):

$$Q_n = 800 - 5023 \frac{n - 10}{n + 11{,}24} \text{ кал} \qquad (11{,}5)$$

Из этой формулы следует, что растворение $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в 8 *моль* воды (раствор содержит 10 *моль* воды на 1 *моль* $CuCl_2$; $n = 10$) сопровождается п о г л о щ е н и е м 800 *кал* теплоты.

При растворении же в очень большом количестве воды ($n = \infty$) в ы д е л я е т с я 4223 *кал* теплоты. Таким образом, знак интегральной теплоты растворения меняется при изменении количества растворителя; теплота растворения при $n = 14$ равна нулю.

Теплота растворения моля вещества (условно считаемого вторым компонентом) в очень большом количестве раствора некоторой постоянной концентрации (n_1 *моль* растворителя на n_2 *моль* растворенного вещества) называется

дифференциальной или *парциальной теплотой растворения* ($\overline{Q}_2$). Этому определению соответствует равенство:

$$\overline{Q}_2 \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial n_2}\right)_{p,\,T,\,n_1}$$

Аналогичная величина для растворителя (первого компонента) — теплота растворения моля растворителя в растворе постоянной концентрации — называется *парциальной* или *дифференциальной теплотой разбавления* ($\overline{Q}_1$). Парциальные теплоты не могут быть определены методами калориметрии и вычисляются из интегральных теплот или из других данных. Так, из уравнения (II, 5) или ему подобных дифференцированием непосредственно получается теплота разбавления ($n_1 = n$; $n_2 = 1$):

$$\overline{Q}_1 = \left(\frac{\partial Q_n}{\partial n}\right)_{p,\,T} = -5023\,\frac{21{,}24}{(n+11{,}24)^2} \qquad \text{(II, 6)}$$

Уравнение (II, 6) показывает, что парциальная теплота разбавления равна отнесенному к одному молю растворителя изменению интегральной теплоты растворения моля вещества dQ_n при бесконечно малом изменении массы растворителя dn. Эта величина равна нулю при бесконечном разведении и —236 *кал* в почти насыщенном растворе ($n = 10$) $CuCl_2$.

Парциальную теплоту растворения $\overline{Q}_2$ можно найти по уравнению:

$$\overline{Q}_2 = Q_n - n\overline{Q}_1 \qquad \text{(II, 7)}$$

В бесконечно разбавленном растворе $\overline{Q}_2 = Q_{n=\infty} = -4223$, а в почти насыщенном растворе ($n = 10$) $\overline{Q}_2 = 3160$ *кал*. Эти величины, сильно различающиеся между собой, называются *первой* и *последней теплотами растворения*.

Знание теплоты растворения соли в воде (или другом растворителе) и энергия кристаллической решетки той же соли дает возможность вычислить *теплоту сольватации* соли, т. е. теплоту образования сольватных оболочек вокруг ионов соли при их взаимодействии с растворителем. Например, теплота сольватации хлористого натрия соответствует процессу:

$$\underbrace{Na^+\,(г) + Cl^-\,(г)}_{\text{газообразные ионы}} + aq = \underbrace{Na^+\,aq + Cl^-\,aq}_{\text{разбавленный раствор}}$$

Используя один из циклов, изображенных на рис. II,2, можем записать $-Q_{раств} + U + Q_{сольв} = 0$ и по данным рис. II,2 ($Q_{раств} = 0{,}8$; $U = 184{,}5$) находим $Q_{сольв} = -183{,}7$ *ккал/моль*.

§ 7. Зависимость теплоты процесса от температуры (уравнение Кирхгоффа)

Рассмотренные выше теплоты химических реакций (и других процессов) являются теплотами изотермических процессов и зависят от температуры, при которой процесс протекает.

Для выяснения зависимости теплоты реакции от температуры продифференцируем уравнения (II, 1): $Q_v = U_2 - U_1$ и (II, 2): $Q_p = H_2 - H_1$ по температуре при постоянных v или p соответственно. Принимая во внимание уравнения (I, 19) и (I, 40), получаем

$$\left(\frac{\partial Q_v}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_v = C_{v,\,2} - C_{v,\,1} \qquad \text{(II, 8)}$$

$$\left(\frac{\partial Q_p}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_p = C_{p,\,2} - C_{p,\,1} \qquad \text{(II, 9)}$$

Здесь C_v и C_p — мольные теплоемкости при постоянных объеме и давлении. Индексы 2 и 1 относятся к совокупностям конечных и начальных участников реакции при постоянной температуре T. Следовательно, величины $C_{v,\,2}$ и $C_{v,\,1}$, а также $C_{p,\,2}$ и $C_{p,\,1}$ являются соответственно суммами теплоемкостей конечных продуктов и исходных участников реакции и могут быть записаны следующим образом:

$$C_{v,\,2} - C_{v,\,1} = \sum_{к} \nu_к C_{v,\,к} - \sum_{н} \nu_н C_{v,\,н} = \sum_i \nu_i C_{v,\,i} \qquad \text{(II, 10)}$$

$$C_{p,\,2} - C_{p,\,1} = \sum_{к} \nu_к C_{p,\,к} - \sum_{н} \nu_н C_{p,\,н} = \sum_i \nu_i C_{p,\,i} \qquad \text{(II, 11)}$$

Индексы $_к$ и $_н$ относятся соответственно к конечным и начальным продуктам реакции; индексы $_i$ — ко всем участникам реакции; $\nu_к$, $\nu_н$ и ν_i — коэффициенты стехиометрического уравнения химической реакции.

Суммы $\sum\limits_{к}$ и $\sum\limits_{н}$ соответственно охватывают величины для конечных и начальных участников реакции; $\sum\limits_{i}$ — знак алгебраической суммы величин для всех участников реакции.

Таким образом, зависимость теплоты химической реакции от температуры выражается следующими уравнениями (*уравнения Кирхгоффа*):

$$\left(\frac{\partial Q_v}{\partial T}\right)_v = \frac{\partial}{\partial T}\,(\Delta U)_v = \Sigma \nu_i C_{v,\,i} \qquad \text{(II, 12)}$$

$$\left(\frac{\partial Q_p}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\,(\Delta H)_p = \Sigma \nu_i C_{p,\,i} \qquad \text{(II, 13)}$$

Для расчетов теплот реакции уравнения (II, 12) и (II, 13) должны быть проинтегрированы. Ограничимся в дальнейшем рассмотрением уравнения (II, 13) и отбросим индекс $_p$.

Величину $\Sigma \nu_i C_i$ можно считать не зависящей от температуры, если последняя изменяется в небольшом интервале (десятки градусов). Тогда

$$Q_{T_2} = Q_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Sigma \nu_i C_i\, \partial T = Q_{T_1} + \Sigma(\nu_i C_i)(T_2 - T_1) \qquad \text{(II, 14)}$$

Величина $\Sigma\nu_i C_i$ является переменной величиной, когда температура изменяется в широком интервале; тогда для интегрирования уравнения (II, 13) необходимо знать зависимости теплоемкостей от температуры.

В широком интервале температур (не слишком низких — выше 200° К) зависимости теплоемкостей чистых веществ от температуры могут быть выражены эмпирическими степенными рядами [см. уравнения (I, 35) стр. 46.]. Алгебраическую сумму темплоемкостей можно также выразить степенным рядом:

$$\Sigma\nu_i C_i = \Sigma\nu_i a_i + \Sigma\nu_i b_i T + \Sigma\nu_i e_i T^2 + \frac{\Sigma\nu_i d_i}{T^2} \qquad (II, 15)$$

После подстановки этого выражения в уравнение (II, 14) и интегрирования получим:

$$Q_{T,2} = Q_{T,1} + \left[(\Sigma\nu_i a_i)T + \frac{(\Sigma\nu_i b_i)}{2}T^2 + \frac{(\Sigma\nu_i e_i)}{3}T^3 - \frac{\Sigma\nu_i d_i}{T}\right]\Bigg|_{T_1}^{T_2} =$$

$$= Q_{T,1} + \left| AT + BT^2 + ET^3 - \frac{D}{T}\right|_{T_1}^{T_2}$$

Здесь A, B, E, D — символы величин $\Sigma\nu_i a_i$, $\frac{\Sigma\nu_i b_i}{2}$ и т. д.

Считая предел интегрирования $T_2 = T$ текущим, а предел T_1 — постоянным, подставив эти пределы и объединяя постоянные члены, получим:

$$Q_T = \left[Q_{T1} - AT_1 - BT_1^2 - ET_1^3 + \frac{D}{T_1}\right] + AT + BT^2 + ET^3 - \frac{D}{T} =$$

$$= Q_0 + AT + BT^2 + ET^3 - \frac{D}{T} \qquad (II, 16)$$

Постоянный член Q_0 называют иногда теплотой реакции при 0° К, но на самом деле он не является таковой, так как использованные для составления уравнения (II, 16) эмпирические уравнения теплоемкостей неприменимы при низких температурах. Кроме того, экстраполяция к 0 °К невозможна при наличии членов с отрицательными степенями температуры. Таким образом, Q_0 — просто свободный член эмпирического уравнения, применимого лишь при не слишком низких температурах.

Величина Q_T сравнительно мало изменяется с температурой; это имеет место для большей части химических реакций. В тех случаях, когда число и тип молекул не изменяются в результате реакции, например при реакциях $N_2 + O_2 = 2NO$ и $H_2 + Cl_2 = 2HCl$, изменение величины Q_T особенно мало.

Найдем теплоту реакции

$$Cu\,(т) + {}^1/_2 O_2 = CuO\,(т)$$

при 500 и 1000° К. Теплота этой реакции при 298° К равна $Q_{298} = -37\,500$ *кал*. Зависимость теплоемкостей C_p от температуры имеет следующий вид:

Вещество	$C_p = f\,(T)$
Cu (т)	$5{,}44 + 1{,}46 \cdot 10^{-3}T$
O_2	$8{,}27 + 0{,}26 \cdot 10^{-3}T - 1{,}88 \cdot 10^5/T^2$
CuO (т)	$10{,}87 + 3{,}58 \cdot 10^{-3}T - 1{,}51 \cdot 10^5/T^2$

Напишем выражение для суммы теплоемкостей:

$$\Sigma\nu_i C_{p,i} = C_{p\ CuO} - C_{p,Cu} - {}^1/_2 C_{p,O_2} = 1{,}30 + 1{,}99 \cdot 10^{-3}T - 0{,}57 \cdot 10^5/T^2$$

Подставив это выражение в уравнение (II, 14) и интегрируя, получим:

$$Q_T = -37\,500 + [1{,}30T + 0{,}99 \cdot 10^{-3}T^2 + 0{,}57 \cdot 10^5/T]_{298}^{T}$$

Подставляем пределы интегрирования и объединяем постоянные члены

$$Q_T = -38\,170 + 1{,}30T + 0{,}99 \cdot 10^{-3}T^2 + 0{,}57 \cdot 10^5/T$$

Отсюда при 500 и 1000° К получим:

$$Q_{500} = -37\,159 \text{ кал} \quad \text{и} \quad Q_{1000} = -35\,823 \text{ кал}$$

Изменение теплоты реакции с температурой можно легко рассчитать по уравнению Кирхгоффа, пользуясь таблицами величин $C_{кол.}$ и величин $\frac{1}{T}\int\limits_0^T C\,dT$ от 0 до T° К как функций параметра θ/T по уравнениям Планка — Эйнштейна и Дебая (см. стр. 47, 48), если характеристические температуры θ участников реакции известны.

Найдем, например, теплоту превращения серого олова в белое

$$Sn\,(\alpha) \longrightarrow Sn\,(\beta)$$

при 0° К, если при 19° С (температура превращения) эта величина равна 522,5 *кал/(г·ат)*.

Экспериментальным величинам теплоемкостей модификаций олова наилучшим образом отвечают комбинации функций Планка — Эйнштейна и Дебая с двумя характеристическими температурами для каждой модификации:

$$Sn\,(\alpha): C_p = \frac{3}{4}D\left(\frac{280}{T}\right) + \frac{1}{4}D\left(\frac{76}{T}\right) + 1{,}2 \cdot 10^{-4}T^{3/2}$$

$$Sn\,(\beta): C_p = \frac{1}{2}D\left(\frac{100}{T}\right) + \frac{1}{2}PE\left(\frac{160}{T}\right) + 1{,}2 \cdot 10^{-4}T^{3/2}$$

где D — функция Дебая; PE — функция Планка — Эйнштейна (последние члены уравнений равны $C_p - C_v$ и необходимы для перехода от C_v, даваемого

квантовой теорией, к опытной величине C_p). По закону Кирхгоффа:

$$Q_T = Q_0 + \int_0^T C_{p,\beta}\,dT - \int_0^T C_{p,\alpha}\,dT = Q_0 + T\left[\frac{1}{2}\cdot\frac{3U_D\left(\frac{100}{T}\right)}{T} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2}\cdot\frac{3U_{PE}\left(\frac{160}{T}\right)}{T} - \frac{3}{4}\cdot\frac{3U_D\left(\frac{280}{T}\right)}{T} - \frac{1}{4}\cdot\frac{3U_D\left(\frac{76}{T}\right)}{T}\right]$$

(Утроение функций U_D и U_{PE} необходимо для учета колебаний по трем координатам.)

Подставив $T=292$, находим по таблицам* значения функции U_{PE} и U_D для аргументов $\frac{100}{292}$, $\frac{160}{292}$ и т. д. и получим:

$$522{,}5 = Q_0 + 292\,(2{,}612 + 2{,}229 - 3{,}108 - 1{,}350) = Q + 292\cdot 0{,}383 = Q_0 + 112$$

Отсюда

$$Q_0 = 410 \text{ кал}/(г\cdot ат)$$

где Q_0 — это разность энергий грамм-атомов олова в двух модификациях при абсолютном нуле. Она является реальной величиной в пределах неточности уравнений, т. е. отражает действительные энергетические соотношения при абсолютном нуле.

§ 8*. Калориметрия

Разработка методов экспериментального определения теплот химических реакций, теплот фазовых превращений, теплот растворения и теплоемкостей, а также измерение этих величин составляет содержание *калориметрии*. Прямое экспериментальное определение теплоты процесса (если оно возможно) является, как правило, наиболее точным методом нахождения этой важной величины. Ниже дается краткая характеристика основных калориметрических методик.

Основной частью калориметрической установки является калориметр. Типы и формы калориметров разнообразны. В простейшем случае калориметр представляет собой сосуд, наполненный калориметрической жидкостью с известной теплоемкостью и окруженный мало проводящей теплоту оболочкой (вместо сосуда с жидкостью может применяться массивное металлическое тело). Изучаемый процесс проводится так, чтобы теплота процесса по возможности быстро и полностью отдавалась калориметру (или отнималась от него); основной измеряемой величиной является изменение температуры калориметра ΔT. Зная теплоемкость калориметрической системы, т. е. совокупности всех частей калориметра, между которыми распределяется поглощаемая теплота (так называемое *тепловое значение калориметра* W), получают измеряемую теплоту Q:

$$Q = W\,\Delta T$$

Это уравнение справедливо только в отсутствие теплообмена калориметра с окружающей средой. При расчетах необходимо введение ряда поправок, самой важной из которых является поправка на теплообмен.

Многочисленные, весьма различные по своему устройству типы калориметров можно разделить на два основных типа — с постоянной температурой (например, ледяной калориметр) и с переменной температурой. При работе с последними проводят эксперимент одним из двух способов: диатермическим (по старой терминологии — изотермическим) или адиабатическим. Для первого способа характерен обмен теплотой с калориметрической оболочкой, который необходимо тщательно учитывать. При адиабатическом способе теплообмен устраняется и поправка не нужна.

* Таблицы значений этих функций см. в Приложении 5, стр. 573.

Переходя к краткой характеристике отдельных методик, остановимся на определении теплот горения органических соединений. Важной частью калориметра в этом случае является калориметрическая бомба, предложенная Бертло для определения теплот горения в кислороде под давлением 20—30 *атм*. В калориметрической бомбе проводятся сожжения органических веществ, металлов, металлических сульфидов, нитридов, хлоридов; проводятся также реакции образования нитридов, сульфидов, силицидов и др.

Определение средней теплоемкости твердых и жидких веществ производится обычно по методу смешения. Калориметр, предназначенный для этой цели, представляет собой металлический цилиндр с внутренним углублением для приема исследуемого вещества. Калориметр погружен в масляную баню; над ним находится печь, в которой нагревается образец изучаемого вещества. Между печью и калориметром находится охлаждаемая водой заслонка, которая отодвигается в тот момент, когда нагретое тело падает в калориметр.

Широкое применение нашли методы определения истинных (точнее — близких к истинным) теплоемкостей путем непосредственного нагрева. Образец в виде полого цилиндра помещают внутрь медного цилиндра, термически изолированного от образца. Оба тела нагреваются с постоянной скоростью в электропечи, а исследуемое тело дополнительно периодически нагревается точно контролируемым током через специальный нагреватель так, что небольшая разность температуры образца и блока, постоянно колеблясь около нуля, проходит периодически через нуль. В эти моменты теплообмен не происходит, и отношение подаваемой в образец теплоты к приросту его температуры за малый промежуток времени есть величина, близкая к его истинной теплоемкости.

Все большее применение, особенно при высоких температурах (до 800° С), находят адиабатические калориметры, оболочка которых, так же как и сам калориметр, нагреваются с помощью специальных электрических нагревателей так, чтобы разность их температур была очень мала.

Особые преимущества дает двойной адиабатический калориметр, состоящий из двух, по возможности идентичных калориметров, в один из которых помещают объект исследования, а во второй — близкое по тепловым свойствам вещество, не испытывающее в изучаемом температурном интервале химических или фазовых изменений, связанных с поглощением или выделением теплоты. Теплота процесса определяется энергией электрического тока, подаваемой во второй калориметр и обеспечивающей постоянное равенство температур обоих калориметров. При этом условии подаваемая во второй калориметр энергия равна теплоте, выделенной в первом калориметре. В таком калориметре можно изучить не только суммарную теплоту процесса, но для достаточно медленно идущих процессов и течение его во времени, т. е. кинетику*.

* Более подробные сведения о калориметрических методах можно получить в книге М. М. Попова, Термометрия и калориметрия, Изд. МГУ, 1954.

ГЛАВА III

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 1. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы

Из первого закона термодинамики и вытекающих из него закономерностей обмена энергией между телами при различных процессах нельзя сделать вывода о том, возможен ли, вообще говоря, данный процесс и в каком направлении он протекает.

Между тем реальные процессы протекают в определенном направлении и, как правило, не изменив условий, нельзя заставить процесс пойти в обратном направлении, «вернуться вспять». Поэтому очень важной для науки и техники является возможность предвидеть направление того или иного процесса.

Реальные процессы являются, как это указывалось выше (стр. 27), неравновесными процессами.

Неравновесные процессы (непосредственный переход теплоты от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой, превращение работы в теплоту при трении, смешение двух газов, взрыв гремучего газа и др.) протекают с конечной, иногда большой скоростью; при этом система, являющаяся неравновесной, изменяясь, приближается к равновесию. С наступлением равновесия (например, сравняются температуры тел, обменивающихся энергией в форме теплоты; механическое движение благодаря трению прекратится и полностью перейдет в молекулярное движение; два газа в результате смешения дадут равномерную смесь и т. д.) процесс заканчивается.

Очевидно, что все неравновесные процессы протекают в направлении достижения равновесия и протекают «сами собой», т. е. без воздействия внешней силы. Очевидно также, что обратные по направлению процессы (переход теплоты от тела с низшей температурой к телу с высшей температурой, самопроизвольное разделение компонентов газовой смеси и т. д.) будут удалять систему от равновесия, и, без внешнего воздействия, «сами собой» не могут пойти. Перечисленные выше процессы и им подобные, протекающие сами собой и приближающие систему к равновесию, являются *самопроизвольными*, они называются также *положительными*. Процессы, не могущие протекать сами собой, без воздействия извне, удаляющие систему от равновесия, это — *несамопроизвольные* про-

цессы, называемые также *отрицательными* *. В изолированной системе, где исключены внешние воздействия, могут протекать только самопроизвольные (положительные) процессы **.

Таким образом, по эмпирическому признаку — возможности протекания процесса, без сопровождения каким-либо другим процессом, все реальные процессы делятся на два типа — положительные и отрицательные. Равновесные процессы, очевидно, лежат на границе между указанными двумя классами процессов, не относясь к какому-либо из них (вернее, соединяя в себе процессы обоих типов) ***.

Так, равновесный и обратимый цикл Карно объединяет два процесса; сам собой идущий, самопроизвольный процесс перехода теплоты Q_2 от нагревателя к холодильнику и сам собой не идущий, несамопроизвольный процесс превращения теплоты $(Q_1 - Q_2)$ в работу (оба процесса идут через рабочее тело цикла, которое является системой, нами рассматриваемой).

Этот несамопроизвольный процесс происходит за счет объединенного с ним самопроизвольного процесса, компенсируется им. Таким образом, в равновесном процессе имеет место компенсация несамопроизвольного отрицательного процесса самопроизвольным положительным.

Если имеется возможность по какому-либо признаку отнести любой интересующий нас процесс к типу самопроизвольных процессов (а обратный — к несамопроизвольным), не испытывая на опыте возможность того или другого, то можно предсказать направление процесса. Эту возможность дает нам *второй закон термодинамики*.

§ 2. Второй закон термодинамики

Наиболее часто встречающимися и безусловно самопроизвольными являются процессы передачи теплоты от горячего тела к холодному (теплопроводность) и перехода работы в теплоту (трение). Многовековая житейская, техническая и научная практика человечества показали повседневную реальность этих процессов,

* Различие между положительными и отрицательными процессами не имеет значения с точки зрения первого закона термодинамики.

** Действительно, удаление изолированной системы от равновесия невозможно, так как такой процесс не может протекать самопроизвольно. Если же изолированная система достигла равновесия, то при отсутствии внешних воздействий она не может изменить своего состояния, т. е. в изолированной системе равновесный процесс невозможен.

*** Напомним, что мы рассматриваем сейчас процессы, представляющие собой изменения системы, и требуем, чтобы все части системы находились в равновесии между собой и с непосредственно соприкасающимися с ними частями внешней среды; в последней могут одновременно идти и неравновесные процессы, так что в целом рассматриваемый процесс может быть необратимым.

а также невозможность самопроизвольного протекания обратных процессов, очень заманчивых с практической точки зрения (получение работы за счет отнятия теплоты у тел, окружающих рабочее тело). Это дает основание утверждать, что единственным результатом любой совокупности процессов не может быть переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому (*постулат Клаузиуса*).

Обратный указанному переход теплоты от более нагретого тела к менее нагретому — это обычный неравновесный процесс передачи теплоты путем теплопроводности. Он не может быть обращен, т. е. проведен в обратном направлении через ту же последовательность состояний. Но этого мало: если в системе прошел процесс прямой передачи теплоты, то никаким образом нельзя осуществить такую последовательность любых процессов, в результате которой все тела, участвовавшие в передаче теплоты, пришли бы в исходное состояние и не произошло бы никаких изменений в других телах. Процесс теплопроводности необратим.

Другое общее положение, имеющее ту же опытную основу, утверждает следующее: единственным результатом любой совокупности процессов не может быть превращение теплоты в работу (т. е. поглощение системой теплоты из окружающей среды и отдача эквивалентной этой теплоте работы). Таким образом, самопроизвольный процесс превращения работы в теплоту (путем трения) необратим (так же, как и теплопроводность).

Последнее утверждение может быть изложено иначе: теплота наиболее холодного тела из участвующих в круговом процессе не может служить источником работы (*постулат Томсона*).

Оба изложенных положения постулаты Клаузиуса и Томсона являются формулировками второго закона термодинамики и эквивалентны друг другу, т. е. каждое из них может быть доказано на основании другого.

Так как переход теплоты или ее превращение в работу рассматривается как единственный результат процесса, то, очевидно, необходимо, чтобы система, участвующая в теплообмене, возвращалась в результате процесса или совокупности процессов в первоначальное состояние. При таком циклическом процессе внутренняя энергия системы не изменится.

Предположим, что вторая из приведенных выше формулировок (особенно в последней ее форме) неправильна. Тогда можно было бы построить машину, работающую циклами, «рабочее тело» которой периодически возвращалось бы в исходное состояние, причем эта машина давала бы работу за счет теплоты, поглощаемой извне от тела, не более нагретого, чем сама система и все другие окружающие систему тела. Такой процесс протекал бы без нарушения первого закона термодинамики (работа за счет теплоты), но для практики он был равноценен получению работы из ничего, так как всякая машина имела бы практически неисчерпаемый источник теплоты в окружающей среде. Так, корабль мог бы двигаться, отнимая теплоту океанской воды и не нуждаясь в топливе. Такая машина называется *перпетуум мобиле* (*вечный двигатель*) *второго рода*. Исходя из этого определения, можно сформулировать второй закон термодинамики, придав постулату Томсона иную форму: перпетуум мобиле второго рода невозможен.

Очевидно, постулаты Клаузиуса и Томсона можно объединить в один, согласно которому: единственным результатом цикла не может быть отрицательный процесс. Это — наиболее широкая формулировка, однако ее недостаток заключается в том, что она требует дополнительного определения отрицательного (несамопроизвольного) процесса. Исходные постулаты Клаузиуса и Томсона, имея вид частных формулировок, оказываются (каждый в отдельности) совершенно достаточными для построения всех выводов, следующих из другого постулата.

Следует подчеркнуть, что как положения Клаузиуса и Томсона, так и утверждение о невозможности перпетуум мобиле второго рода не доказываются на основании других законов или положений. Они являются предположениями, которые оправдываются всеми следствиями, из них вытекающими, но не могут быть доказаны для всех возможных случаев.

Заканчивая изложение основных положений второго закона термодинамики, приведем некоторые высказывания М. В. Ломоносова, основанные на разработанной им механической теории теплоты и опубликованные за сто лет до того, как утвердился второй закон термодинамики.

«Холодное тело В, погруженное в (теплое) тело А, не может воспринять большую степень теплоты, чем какую имеет А (1747 г.)» (М. В. Ломоносов. Сочинения, т. 2, стр. 37, 1951 г.).

«По необходимости должна существовать наибольшая и последняя степень холода, которая должна состоять в полном прекращении вращательного движения частиц» (там же, стр. 39).

§ 3. Теоремы Карно

Цикл Карно (стр. 42) является простейшим круговым процессом. Он был рассмотрен как сочетание процессов сжатия и расширения идеального газа, дающее механическую работу. Существенным в цикле Карно является то, что теплообмен в этом цикле совершается только при двух постоянных температурах.

В общей форме цикл Карно может быть осуществлен и не на основе расширения и сжатия газа, а таким образом, что роль рабочего тела может играть, например, гальванический элемент.

В таком цикле Карно гальванический элемент при известной температуре поглощает теплоту нагревателя и производит электрическую работу. Последняя

может быть затрачена на поднятие тяжести и таким образом сохранена как потенциальная механическая энергия. Заставляя затем элемент работать в условиях идеальной тепловой изоляции, можно адиабатно понизить (или повысить) его температуру, после чего, используя сохраненную работу, можно провести химическую реакцию в элементе в обратном направлении, при ином значении электродвижущей силы, а затем адиабатно довести элемент до первоначальной температуры.

Коэффициент полезного действия такого цикла, работающего равновесно, должен быть тем же, что и у цикла Карно, работающего с идеальным газом. Важно только, чтобы система обменивалась теплотой с окружающей средой при двух температурах, одинаковых в обоих циклах.

Путем исследования цикла Карно с использованием второго закона термодинамики могут быть доказаны две важные теоремы, из которых можно найти количественный критерий направления процесса.

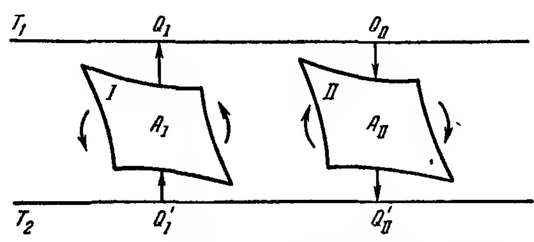


Рис. III, I. Схема для доказательства теоремы Карно.

Рассмотрим две машины — *I* и *II* (рис. III, 1), рабочими телами в которых являются два разных вещества. Обе машины работают по циклу Карно в одном и том же интервале от T_1 (нагреватель) до T_2 (холодильник).

Машина *I* работает равновесно и обратимо. Об обратимости машины *II* мы пока не имеем сведений. Заставив машину *I* работать в обратном направлении, а машину *II* в прямом направлении, подбираем размеры машин так, чтобы производимые ими работы были равны по абсолютной величине: $|A_{II}| = |A_I|$. Пусть при этом теплота, получаемая рабочим телом машины *II* у нагревателя, и теплота, отдаваемая им холодильнику, равны Q_{II} и Q'_{II}, а теплота, отдаваемая рабочим телом машины *I* нагревателю, и теплота, получаемая им от холодильника, равны Q_I и Q'_I соответственно. Так как $A_I = Q_I - Q'_I$, а $A_{II} = Q_{II} - Q'_{II}$, то

$$(Q_I - Q'_I) = (Q_{II} - Q'_{II}) \tag{III, 1}$$

Предположим, что коэффициент полезного действия (к. п. д.) η_{II} машины *II* больше, чем к. п. д. η_I машины *I*, т. е.:

$$\eta_{II} = \frac{Q_{II} - Q'_{II}}{Q_{II}} > \frac{Q_I - Q'_I}{Q_I} = \eta_I \tag{III, 2}$$

Принимая во внимание уравнение (III, 1), получаем:

$$Q_I > Q_{II}; \quad Q'_I > Q'_{II} \tag{III, 3}$$

Пусть обе машины работают совместно так, что работа A_{II}, полученная в машине *II*, затрачивается в машине *I*. При этом нагреватель отдает машине *II* теплоту Q_{II} и получает от машины *I* теплоту Q_I. Так как $Q_I > Q_{II}$ [уравнение (III, 3)], то в итоге нагреватель п о л у ч а е т теплоту $(Q_I - Q_{II})$. Холодильник отдает теплоту $(Q'_I - Q'_{II})$, равную $Q_I - Q_{II}$. Суммарная же работа обеих машин равна нулю ($A_I = -A_{II}$). Таким образом, единственным результатом совместного действия двух машин является перенос теплоты от холодильника к нагревателю. По второму закону термодинамики (формулировка Клаузиуса) это невозможно и, следовательно, предположение, что $\eta_{II} > \eta_I$, неправильно.

Очевидно, независимо от того, работает машина *II* обратимо или необратимо*, возможны только два случая:

$$\eta_{II} \leqslant \eta_I \tag{III, 4}$$

Допустим, что машина *II* работает о б р а т и м о. В этом случае можно заставить обе машины обменяться ролями (машина *I* обратима по первоначальному условию). Повторив изложенное рассуждение, можно прийти к выводу, что:

$$\eta_{II} \geqslant \eta_I \tag{III, 4а}$$

Очевидно, что этот вывод совместим с предыдущим лишь при условии, что знаки неравенства не имеют значения, т. е. что единственное решение — это равенство к. п. д. двух машин:

$$\eta_{II} = \eta_I = \varphi(T_1, T_2) \tag{III, 4б}$$

Таким образом, к о э ф ф и ц и е н т п о л е з н о г о д е й с т в и я т е п л о в о й м а ш и н ы, р а б о т а ю щ е й п о ц и к л у К а р н о, н е з а в и с и т о т п р и р о д ы р а б о ч е г о т е л а м а ш и н ы, а л и ш ь о т т е м п е р а т у р н а г р е в а т е л я и х о л о д и л ь н и к а *(теорема Карно—Клаузиуса)*.

Так как функция $\varphi(T_1, T_2)$ не зависит от природы рабочего тела машины, то мы можем найти вид этой функции, используя любой частный случай, например такой, когда рабочим телом обратимого цикла Карно является идеальный газ.

Выражение (III, 4) получено без каких-либо предположений относительно обратимости машины *II*. Поэтому оно может относиться как к обратимому, так и необратимому процессам. Из выражения (III, 4б) следует, что знак равенства относится к о б р а-

* Напоминаем, что циклом Карно мы называем машину, рабочее тело которой вступает в равновесный теплообмен лишь с двумя источниками теплоты, находящимися при постоянных температурах T_1 и T_2.

Эта машина может работать обратимо или необратимо.

тимым циклам. Следовательно, знак неравенства относится к необратимым циклам. В этих циклах необратимость связана, например, с тем, что часть работы путем трения превращается в теплоту, вследствие чего уменьшается коэффициент полезного действия цикла. Таким образом, коэффициент полезного действия тепловой машины, работающей необратимо, меньше, чем коэффициент полезного действия машины, работающей по обратимому циклу Карно между теми же температурами.

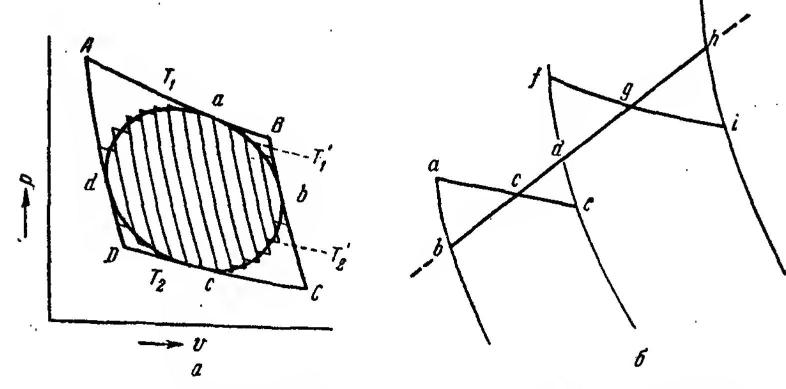


Рис. III, 2. Произвольный цикл из бесконечно малых циклов Карно.

Полученные результаты относятся не только к циклу Карно. Они являются общими для любых циклических процессов. Это вытекает из положения, что любой цикл можно заменить бесконечно большим числом бесконечно малых циклов Карно, ограниченных бесконечно малыми отрезками изотерм и конечными отрезками адиабат.

Разобьем произвольный цикл *abcd* (рис. III, 2а) бесконечно большим количеством адиабат, а через отрезки кривой цикла, заключенные между адиабатами, проведем изотермы. При этом получится бесконечно большое количество бесконечно малых циклов Карно. Очевидно, площадь любого из этих циклов отличается от площади, соответствующей элементарной части большого цикла, на бесконечно малую величину второго порядка, т. е. можно считать, что площадь всего цикла *abcd* совпадает с суммой площадей всех бесконечно малых циклов Карно.

На рис. III.2б представлена в увеличенном размере часть рис. III, 2а; на ней изображены верхние участки двух бесконечно малых циклов Карно (изотермы *ace* и *fgi*) и отходящие вниз от точек *a*, *e* и *i* участки адиабат. Соответствующий отрезок большого произвольного цикла изображен кривой *bcdgh*. Работа, совершаемая системой при ее движении по участку *bd* большого цикла, отличается от работы по соответствующему малому циклу Карно (изотерма *ae*) на площадь [*cde* — *abc*] — бесконечно малую величину второго (или еще более высокого) порядка. Теплота, поглощаемая по *bcd*, отличается от теплоты вдоль изотермы *ace* на ту же величину [*cde* — *abc*], как это следует из рассмотрения бесконечно малого цикла *cdecab*. То же рассуждение имеет силу для нижней границы узкого цикла Карно, верхнюю часть которого мы рассмотрели. Таким образом, бесконечно малый цикл Карно эквивалентен соответствующей части большого цикла в отношении величин как теплоты, так и работы.

Из сказанного выше следует, что любой цикл можно заменить совокупностью бесконечно малых циклов Карно. Отсюда следует, что теплота и работа произвольного цикла равны соответственно сумме теплот и сумме работ совокупности бесконечно малых циклов Карно.

Легко показать, что средний коэффициент полезного действия произвольного цикла меньше коэффициента полезного действия цикла Карно, протекающего между двумя крайними температурами T_1 и T_2 (цикл *ABCD* на рис. III, 2). Действительно, каждый элементарный цикл Карно протекает между температурами T_1' и T_2' (см. рис. III, 2а), причем $T_1' = T_1 - \Delta T_1$ и $T_2' = T_2 + \Delta T$ ($\Delta T_1 > 0$ и $\Delta T_2 > 0$). Поэтому коэффициент полезного действия элементарного цикла Карно

$$\eta_i = \frac{T_1' - T_2'}{T_1'} = \frac{T_1 - T_2 - (\Delta T_1 + \Delta T_2)}{T_1 - \Delta T_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad \text{(III, 5)}$$

Средний коэффициент $\bar{\eta}_i$ любого цикла, очевидно, также меньше η цикла Карно между крайними температурами. Таким образом, коэффициент полезного действия цикла Карно больше коэффициента полезного действия любого цикла между теми же температурами (*теорема Карно*).

Так как коэффициент полезного действия обратимого цикла Карно не зависит от рода рабочего вещества, то уравнение (III, 5) относится к любым обратимым циклам Карно (знак равенства) и любым произвольным циклам с максимальной температурой T_1 и минимальной температурой T_2 (знак неравенства). Следовательно, выражение для коэффициента полезного действия циклического процесса, записанное в виде

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leqslant \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad \text{(III, 5a)}$$

(где T_1 и T_2 — максимальная и минимальная температуры теплообмена рабочего тела с источниками теплоты) является общим законом.

§ 4*. Термодинамическая шкала температур

Функция $\eta = \varphi(T_1, T_2)$ [уравнение (III, 4б)] была раскрыта в форме (III, 5) путем использования свойств идеальных газов и последующего доказательства справедливости полученных соотношений для любого вещества. Не используя

этого частного случая, можно, опираясь на уравнение (III, 4б), построить *абсолютную термодинамическую шкалу температуры*, не связанную со свойствами каких-либо конкретных реальных (или идеализированных) веществ. Возможно построить бесконечное число различных термодинамических шкал, так как в уравнении (III, 4б) можно использовать любую произвольную функцию φ. Простейшей из возможных шкал и является функция:

$$\varphi(t_1, t_2) = \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{\vartheta_1} \quad (III, 6)$$

где ϑ_1 и ϑ_2 определяются тождествами:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \equiv \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{\vartheta_1} \quad (III, 7)$$

и

$$\frac{Q_1}{Q_2} \equiv \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} \quad (III, 7а)$$

Покажем, как можно построить термодинамическую шкалу температуры, пользуясь определениями (III, 7) или (III, 7а) и не связывая величины температур с термометром, рабочим веществом которого является идеальный газ.

Пусть машина Карно работает с одним нагревателем (ϑ_1) и разными холодильниками $\left(\vartheta_2', \vartheta_2'', \ldots\right)$ так, что она всегда отбирает у нагревателя теплоту Q_1. Подбираем температуру холодильников так, чтобы работы одного цикла машины с разными холодильниками относились друг к другу, как простые целые числа:

$$A' : A'' : A''' : \ldots = \left(Q_1 - Q_2'\right) : \left(Q_1 - Q_2''\right) : \left(Q_1 - Q_2'''\right) : \ldots = 1 : 2 : 3 : \ldots$$

По уравнению (III, 7) в этом случае

$$\vartheta_1 - \vartheta_2' = \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2''}{2} = \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2'''}{3} = \ldots$$

или

$$\vartheta_1 - \vartheta_2' = \vartheta_2' - \vartheta_2'' = \vartheta_2'' - \vartheta_2''' = \ldots$$

Таким образом, интервалы температур холодильников по термодинамической шкале будут равны между собой.

Полагая эти, равные между собой, интервалы температур равными единице или любому числу градусов, можно создать шкалу температур, не зависящую от природы вещества термометра; это — абсолютная термодинамическая шкала температур.

Эта шкала связана с наличием абсолютного нуля температуры, который достигается в том случае, когда

$$A^{(i)} = Q_1 - Q_2^{(i)} = Q_1$$

При этом

$$Q_2^{(i)} = 0 \quad \text{и} \quad \vartheta_2^{(i)} = 0$$

Сравним выражение (III, 7а) с выражением (III, 5а), в котором T_1 и T_2 — температуры по термометру с идеальным газом:

$$T = t + 273{,}15$$

(t — температура по шкале Цельсия). Мы убеждаемся, что установленная на основе второго закона термодинамики простейшая из возможных шкал и шкала температур идеального газа совпадают, если положить

$$\vartheta_i = T_i = t_i + 273{,}15$$

Следовательно, температурной шкалой идеальных газов можно пользоваться, не считая ее связанной со свойствами идеальных газов.

Современная температурная шкала основана на определении, принятом Генеральной конференцией по мерам и весам в 1954 году. Термодинамическая температурная шкала определяется при помощи тройной точки воды * в качестве основной реперной точки, которой присваивается температура 273,16 °К (точно) **. Таким образом, современная температурная шкала основана на *одной* точке (вторая точка — абсолютный нуль).

Та же конференция постановила считать 0° шкалы Цельсия соответствующим температуре 273,15° К (точно).

Указанное определение термодинамической температурной шкалы является и определением величины градуса температурной шкалы — градуса Кельвина, который равен 1/273,16 температурного интервала от абсолютного нуля до тройной точки воды. Эта единица температуры принята в качестве одной из шести основных единиц Международной системы единиц СИ (см. стр. 21).

По принятой температурной шкале нормальная температура кипения воды в соответствии с новейшими исследованиями равна 373,148 °К, а интервал между нулем шкалы Цельсия и нормальной точкой кипения воды равен не 100 °К (точно), а 99,998 °К.

§ 5. Энтропия

Из уравнения (I, 32) для коэффициента полезного действия обратимого цикла Карно следует, что

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

или

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (III, 8)$$

Отношение Q/T (поглощенной системой теплоты к температуре) называется *приведенной теплотой*. Уравнение (III, 8) показывает, что алгебраическая сумма приведенных теплот по обратимому циклу Карно равна нулю.

Для бесконечно малого обратимого цикла Карно, очевидно:

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0 \quad (III, 9)$$

где $\frac{\delta Q}{T}$ — элементарная приведенная теплота.

Любой цикл может быть заменен совокупностью бесконечно малых циклов Карно (см. стр. 80), поэтому, складывая выражения

* Тройной точкой воды называется температура, при которой сосуществуют жидкая вода, лед и насыщенный водяной пар при отсутствии других газов. Эта температура, по правилу фаз (см. стр. 333), является инвариантной.

** Генеральная конференция по мерам и весам осуществила в своем решении мысль В. Томсона (Кельвина), который в 1854 году указал на принципиальную предпочтительность темпертурной шкалы, основанной на одной реперной точке. Ту же мысль высказал Д. И. Менделеев в 1873 году.

(III, 9) для всех бесконечно малых циклов, получаем для любого обратимого цикла:

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_1} - \int \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0 \qquad (III, 10)$$

Разность интегралов поглощенных $\left(\frac{\delta Q_1}{T_1}\right)$ и выделенных $\left(\frac{\delta Q_2}{T_2}\right)$ приведенных теплот является алгебраической суммой всех приведенных теплот по обратимому циклу:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \qquad (III, 11)$$

Для необратимого цикла Карно (см. примечание на стр. 79), принимая во внимание уравнение (III, 4), получаем:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

и для любого необратимого цикла

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \qquad (III, 11a)$$

Это — так называемое *неравенство Клаузиуса.*

Интеграл по контуру (III, 11) можно разбить на два интеграла (см. стр. 32):

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q^{(a)}}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q^{(б)}}{T} = 0$$

или

$$\int_1^2 \frac{\delta Q^{(a)}}{T} = -\int_2^1 \frac{\delta Q^{(б)}}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q^{(б)}}{T} \qquad (III, 12)$$

Таким образом, сумма приведенных теплот (интеграл элементарных приведенных теплот) при переходе системы равновесным путем из состояния (1) в состояние (2) не зависит от пути процесса, а только от начального (1) и конечного (2) состояний. Следовательно, интеграл элементарных приведенных теплот в равновесном процессе равен приросту некоторой функции состояния системы:

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{равн} = S_2 - S_1 \qquad (III, 13)$$

а подынтегральное выражение есть дифференциал функции S:

$$\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{равн} = dS \qquad (III, 13a)$$

Выражения (III, 13) и (III, 13а) являются определениями функции S, которая называется *энтропией.*

Энтропия системы есть функция состояния системы: ее изменение равно сумме приведенных теплот, поглощенных системой в равновесном процессе. Энтропия является однозначной, непрерывной и конечной функцией состояния.

Энтропия измеряется в тех же единицах, что и теплоемкость, т. е. в калориях на градус на моль (*кал/градус · моль*) или на грамм (*кал/градус · г*). Эта единица измерения часто называется *энтропийной единицей* (*э. е.*).

Как указывалось выше, элементарная теплота не является в общем случае дифференциалом функции. Из уравнения (III, 13а) видно, что δQ после деления на T становится дифференциалом функции, т. е. с математической точки зрения, $1/T$ является для теплоты интегрирующим множителем (или T — интегрирующим делителем).

Если один из путей перехода системы в цикле неравновесен, а другой путь равновесен, т. е. круговой процесс в целом неравновесен, то, исходя из уравнения (III, 11а), получаем:

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{неравн} + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{равн} < 0 \qquad (III, 14)$$

Полученное выражение не означает, что в результате неравновесного кругового процесса изменяется энтропия системы. Энтропия системы как функция состояния принимает первоначальное значение, и ее изменение равно нулю. Сумма же приведенных теплот, полученных системой, меньше нуля, следовательно, окружающая среда в результате цикла получает от системы некоторое количество приведенной теплоты. Если цикл прямой, то, следовательно, холодильник получает больше теплоты, чем в равновесном цикле для той же величины Q_1, и часть теплоты необратимо переходит от нагревателя к холодильнику.

Из уравнения (III, 14) получаем *:

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{неравн} < \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{равн} \qquad (III, 14a)$$

Интеграл правой части уравнения может быть заменен в соответствии с уравнением (III, 13) разностью энтропий

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{неравн} < S_2 - S_1 \qquad (III, 15)$$

* Для равновесного процесса допустима перестановка пределов с заменой знака на обратный [см. также уравнение (III, 12)].

Соответствующее неравенство может быть записано в дифференциальной форме:

$$dS > \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{неравн}} \qquad (III, 15a)$$

Обобщая выражения (III, 13a) и (III, 15a), получаем:

$$dS \geqslant \frac{\delta Q}{T} \qquad (III, 16)$$

В том случае, когда отсутствует теплообмен между системой и окружающей средой ($\delta Q=0$), т. е. система является адиабатной, уравнение (III, 16) принимает вид

$$dS \geqslant 0 \qquad (III, 17)$$

или в интегральной форме:

$$S_2 - S_1 \geqslant 0 \qquad (III, 17a)$$

Таким образом, энтропия адиабатной системы постоянна в равновесных процессах и возрастает в неравновесных. Иначе говоря, адиабатные равновесные процессы являются в то же время изэнтропными. Это положение тем более справедливо для изолированной системы, которая не обменивается с внешней средой ни теплотой, ни работой.

Исследуя энтропию, очевидно, можно предсказывать направление процесса. Если в изолированной системе для какого-либо процесса энтропия возрастает, то процесс возможен (может протекать самопроизвольно); если энтропия изолированной системы согласно расчету должна убывать, то процесс невозможен (отрицателен). При постоянстве энтропии процесс равновесен, система бесконечно близка к равновесию.

Следует подчеркнуть, что в системе, обменивающейся теплотой и работой с окружающей средой, возможны процессы, сопровождающиеся как возрастанием, так и убылью энтропии системы. Поэтому для однозначного решения вопроса о направлении процесса следует включить в систему все тела, участвующие в процессе, и таким образом сделать систему изолированной.

В изолированной системе процессы прекратятся, очевидно, тогда, когда энтропия системы достигнет максимального значения, возможного для данной системы при постоянстве некоторых ее параметров, а именно при постоянстве внутренней энергии U и объема v (условия изолированности системы). Дальнейшее изменение состояния системы должно было бы вызвать уменьшение энтропии, что в изолированной системе невозможно. Таким образом, признаком равновесия изолированной системы является максимальное значение энтропии при постоянных внутренней энергии и объеме системы (если нет других видов работы, кроме работы расширения). Следовательно, при равновесии должны соблюдаться условия:

$$(\partial S)_{U,\,v} = 0 \quad \text{и} \quad (\partial^2 S)_{U,\,v} < 0 \qquad (III, 17б)$$

Очевидно, условие максимума рассматривается по отношению к энтропии, как функции каких-либо переменных (за исключением U и v, которые постоянны по условию). Такими переменными являются, например, давление пара над жидкостью, концентрации в растворе и др.

§ 6. Методы расчета энтропии

Уравнения (III, 13) и (III, 13a), определяющие энтропию, являются единственными исходными уравнениями для термодинамического расчета изменений энтропии системы, который возможен только путем подсчета приведенных теплот в равновесных процессах. Заменяя элементарную теплоту в уравнении (III, 13a) ее выражениями через калорические коэффициенты [см. уравнения (I, 17) и (I, 17a) на стр. 39], получаем для равновесных процессов:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{l}{T}\,dV + \frac{C_v}{T}\,dT \qquad (III, 18)$$

$$dS = \frac{h}{T}\,dp + \frac{C_p}{T}\,dT \qquad (III, 18a)$$

Уравнения (III, 18) и (III, 18a) являются полными дифференциалами энтропии как функции переменных V, T или p, T. Коэффициенты этих уравнений — частные производные энтропии по соответствующим переменным.

Подставив в уравнение (III, 18) значения калорических коэффициентов для моля идеального газа: $l=p=RT/V$ [уравнение (I, 43)] и $h=-V=-RT/p$ [уравнение (I, 44)] и полагая C_v и C_p независимыми от температуры (что допустимо лишь в небольших интервалах температуры), получим после интегрирования в известных пределах:

$$S_2 - S_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p}{T}\,dV + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T}\,dT = R\ln\frac{V_2}{V_1} + C_v\ln\frac{T_2}{T_1} \qquad (III, 19)$$

$$S_2 - S_1 = -\int_{p_1}^{p_2} \frac{V}{T}\,dp + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T}\,dT = -R\ln\frac{p_2}{p_1} + C_p\ln\frac{T_2}{T_1} \qquad (III, 19a)$$

Фиксируя величины V_1 и T_1 (или p_1 и T_1), а следовательно, и S_1 и, объединяя постоянные члены, получим:

$$S_2 = R \ln V_2 + C_v \ln T_2 + (S_1 - R \ln V_1 - C_v \ln T_1)$$
$$S_2 = -R \ln p_2 + C_p \ln T_2 + (S_1 + R \ln p_1 - C_p \ln T_1)$$

Обозначив символами S_0' и S_0 суммы в скобках (являющиеся постоянными) и опустив индекс $_2$, получим для одного моля идеального газа:

$$S = S_0' + R \ln V + C_v \ln T \qquad \text{(III, 20)}$$
$$S = S_0 - R \ln p + C_p \ln T \qquad \text{(III, 20a)}$$

Здесь S_0' и S_0 — константы интегрирования.

Уравнения (III, 19) и (III, 20) неточны даже для идеальных газов, так как C_v и C_p не являются постоянными величинами. Использование указанных зависимостей в форме (III, 19) или (III, 19а) с логарифмами температур возможно лишь в небольших интервалах температуры и при небольших давлениях. При расширении температурных интервалов необходимо заменить последний член в уравнении (III, 19а) интегралом переменной теплоемкости.

Выразим теплоемкость C_p как сумму постоянной теплоемкости $C_{p,0}$ и переменной теплоемкости $C_{вн}$, связанной с внутримолекулярными движениями:

$$C_p = C_{p,0} + C_{вн}$$

Подставив это значение в уравнение (III, 19а), получим

$$S_2 - S_1 = -R \ln \frac{p_2}{p_1} + C_{p,0} \ln \frac{T_2}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{вн}}{T}\, dT$$

или в форме неопределенного интеграла:

$$S = S_0 - R \ln p + C_{p,0} \ln T + \int \frac{C_{вн}}{T}\, dT \qquad \text{(III, 21)}$$

Это уравнение применимо к идеальным газам в любом интервале температур. Здесь S_0 — *энтропийная константа идеального газа.* Она имеет совершенно определенную величину для каждого газа.

Уравнения, вытекающие из второго закона, не дают возможности вычислить значение S_0 и абсолютные величины энтропий.

Энтропия неидеального газа может быть вычислена путем использования уравнения (III, 18а), из которого вытекает, что

$$\frac{h}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \qquad \text{(III, 22)}$$

В дальнейшем (стр. 119) будет показано, что для всех фаз

$$h = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(III, 23)}$$

Подставив значение h из последнего уравнения в уравнение (III, 22), получим:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(III, 24)}$$

Интегрируем уравнение (III, 24) при постоянной температуре от малых давлений, при которых газ идеален:

$$S = S_{p \to 0} - \int_{p \to 0}^{p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp \qquad \text{(III, 25)}$$

Для вычисления энтропии по этому уравнению необходимо знать опытные величины $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \alpha_v v_0$ реального газа при различных давлениях или уравнение состояния $v = f(T, p)$.

Применим полученные выше соотношения для расчетов изменения энтропии при некоторых процессах:

1. Фазовые превращения (изотермические процессы; $T = \text{const}$):

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{Q}{T} \qquad \text{(III, 26)}$$

Удельная теплота плавления бензола равна 29,92 *кал/г*; температура плавления $t_{пл} = 5{,}5°$ С. Следовательно, изменение энтропии 1 *г* бензола при плавлении (энтропия плавления) равно:

$$\Delta S_{пл} = \frac{29{,}92}{278{,}65} = 0{,}107 \text{ кал/(г} \cdot \text{град)} = 0{,}107 \text{ э. е.}$$

2. Нагревание при постоянном давлении (изобарный процесс; $p = \text{const}$).

Из уравнения (III, 18а) получаем:

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T}\, dT \qquad \text{(III, 27)}$$

Найдем изменение энтропии одного грамм-атома алюминия при нагревании от 25 до 600° С. Истинная атомная теплоемкость алюминия может быть выражена уравнением:

$$C_p = 5{,}006 + 0{,}002\,564 T$$

По уравнению (III, 27) изменение энтропии будет равно:

$$\Delta S = \int_{298}^{873} \frac{C_p}{T}\, dT = 5{,}006 \cdot 2{,}303 \lg \frac{873}{298} + 0{,}002\,564\,(873 - 298) = 5{,}38 + 1{,}47 = 6{,}85 \text{ э. е.}$$

3. Смешение двух идеальных газов (изотермически-изобарный процесс).

В смеси идеальных газов компоненты ведут себя независимо друг от друга. Поэтому энтропия равновесных смесей идеальных газов является аддитивной функцией состава.

При смешении двух газов в количестве n_1 и n_2 молей при постоянных температуре T и общем давлении p каждый газ изменяет свой объем от первоначального до объема смеси, равного сумме исходных объемов газа. Изменение энтропии при смешении является суммой изменений энтропии каждого газа

при его изотермическом расширении. В соответствии с уравнением (III, 19) это изменение равно:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \qquad \text{(III, 28)}$$

Рассчитаем изменения энтропии, происходящие при смешении двух молей азота и одного моля водорода (значения температуры и суммарного давления безразличны для расчета).

Так как объемы азота, водорода и смеси находятся в отношениях $V_1 : V_2 : (V_1 + V_2) = 2 : 1 : 3$, то изменение энтропии составит:

$$\Delta S = 2R \ln {}^3/_2 + R \ln {}^3/_1 = 4{,}576\,(2 \lg {}^3/_2 + \lg 3) = 3{,}79 \text{ э. е.}$$

4. Переход переохлажденной жидкости в твердое состояние (неравновесный процесс).

Рассчитаем в качестве примера изменение энтропии и приведенной теплоты при неравновесном процессе — переходе в лед одного моля жидкой воды, переохлажденной до —5° С.

Изменение энтропии может быть вычислено как сумма приведенных теплот по какому-либо равновесному пути между этими состояниями. Для предлагаемого процесса расчет можно провести по двум равновесным путям.

I. Жидкая вода нагревается от —5 до 0° С (1), затем обратимо затвердевает (2), и, наконец, лед охлаждается до —5° С (3). Изменения энтропии при трех процессах этого пути вычисляют изложенными выше способами *:

$$(1)\ \Delta S_1 = C_{p,\,ж} \ln \frac{T_2}{T_1} = 18 \cdot 2{,}303 \lg \frac{273{,}2}{268{,}2} = 0{,}334 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}$$

$$(2)\ \Delta S_2 = -\frac{\lambda_{пл}}{T_{пл}} = -\frac{1438}{273{,}2} = -5{,}264 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}$$

$$(3)\ \Delta S_3 = C_{p,\,т} \ln \frac{T_2}{T_1} = 9 \cdot 2{,}303 \lg \frac{268{,}2}{273{,}2} = -0{,}166 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}$$

Суммарное изменение энтропии равно:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -5{,}096 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}$$

II. Жидкая вода испаряется обратимо (под давлением своего насыщенного пара $p_1 = 3{,}156$ *мм*) при —5° С (1). Затем водяной пар изотермически расширяется до тех пор, пока давление не станет равным $p_2 = 3{,}008$ *мм* (давление насыщенного пара льда) (2). Наконец, пар конденсируется в лед при —5° С (3).

Вычислим сначала необходимую для расчета величину теплоты затвердевания воды [H_2O(ж) $\rightleftarrows$ H_2O(т)] при —5° С по формуле Кирхгоффа:

$$H_2O\ (ж) \rightleftarrows H_2O\ (т)$$

$$\lambda_{затв\,(-5°\,C)} = \lambda_{затв\,(0°\,C)} + \Delta C_p\,(t - t_0)$$

$$\lambda_{затв\,(0°\,C)} + (C_{p,\,т} - C_{p,\,ж})(t - t_0) = -1438 - 9\,(-5) = -1393 \text{ кал/моль}$$

$$(1)\ \Delta S_1 = \frac{\lambda_{исп}}{T} = \frac{\lambda_{исп}}{268{,}2}$$

$$(2)\ \Delta S_2 = R \ln \frac{p_1}{p_2} = 4{,}576 \lg \frac{3{,}156}{3{,}008} = 0{,}095$$

$$(3)\ \Delta S_3 = -\frac{\lambda_{возг}}{T} = -\frac{\lambda_{возг}}{268{,}2}$$

* $C_{p,\,ж} = 18$ кал/(моль · град) — теплоемкость жидкой воды; $C_{p,\,т} = 9$ кал/(моль · град) — теплоемкость льда; $\lambda_{пл} = 1438$ кал/моль — мольная теплота плавления льда при 0° С.

Суммируя, получаем:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \frac{\lambda_{исп} - \lambda_{возг}}{T_{затв}} + 0{,}095$$

Так как $\lambda_{исп} - \lambda_{возг} = \lambda_{затв} = -1393$ *кал/моль*, то

$$\Delta S = -\frac{1393}{268{,}2} + 0{,}095 = -5{,}194 + 0{,}095 = -5{,}099 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}$$

Величины ΔS, найденные для одного процесса, приведенного двумя различными равновесными путями, равны между собой (расхождение, составляющее 0,002 *кал/(моль · град)*, связано с неизбежной неточностью использованных данных). Это следовало ожидать, ибо энтропия является функцией состояния.

Приведенная теплота, полученная водой в необратимом процессе при непосредственном затвердевании ее при —5° С, равна:

$$\frac{Q}{T} = \frac{\lambda_{затв}}{T} = -\frac{1393}{268{,}2} = -5{,}194 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}$$

Сравнение величин ΔS и $\frac{Q}{T}$ показывает, что в соответствии с уравнением (III, 15) $\Delta S > \frac{Q}{T}$.

§ 7. Постулат Планка. Абсолютные значения энтропии

По уравнениям (III, 18) и (III, 20) невозможно вычислить абсолютные значения энтропии системы. Такую возможность дает новое, недоказуемое положение, не вытекающее из двух законов термодинамики, которое было сформулировано Планком (1912). Согласно этому положению, называемому *постулатом Планка* *, энтропия индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю:

$$S_0 = 0 \qquad \text{(III, 29)}$$

Строго говоря, постулат Планка справедлив только для индивидуальных веществ, кристаллы которых идеально построены (в кристаллической решетке все узлы заняты молекулами или атомами, правильно чередующимися и закономерно ориентированными). Такие кристаллы называются *идеальными твердыми телами*. Реальные кристаллы не являются таковыми, так как их кристаллическая решетка построена не идеально.

В реальной кристаллической решетке некоторые узлы могут быть не заняты частицами, составляющими кристаллы; сами эти частицы могут быть смещены из положения равновесия, неправильно ориентированы. Части решетки могут быть сдвинуты

* Его также называют *третьим законом термодинамики* в формулировке Планка. Однако целесообразность так называть положение (III, 29) часто оспаривают, так как оно по своему значению уступает первым двум законам термодинамики. Это положение тесно связано с квантово-статистическим обоснованием второго закона термодинамики и вероятностной трактовкой энтропии (см. стр. 101).

относительно друг друга. Такие нарушения, закономерные при высоких температурах, в какой то мере неизбежно сохраняются при охлаждении и «замораживаются» до абсолютного нуля. Поэтому идеально построенные кристаллы являются предельным состоянием, абстракцией.

Энтропия кристаллической решетки, построенной в некоторой степени беспорядочно, больше энтропии идеально построенной кристаллической решетки *. Поэтому реальные кристаллы и при 0 °К обладают энтропией, большей нуля. Однако энтропии реальных хорошо образованных кристаллов индивидуальных веществ при абсолютном нуле невелики.

Из формулировки постулата Планка следует, что твердые растворы, т. е. однородные кристаллические фазы переменного состава, состоящие из двух или большего числа веществ, не подчиняются этому закону.

Образование твердого раствора из твердых компонентов — самопроизвольный (положительный) процесс, хотя он и протекает несравненно медленнее, чем соответствующие процессы смешения в жидкостях и особенно в газах. При температурах, близких к абсолютному нулю, процесс смешения твердых тел замедляется настолько, что не может быть осуществлен, однако он остается принципиально возможным. Так как такой процесс при абсолютном нуле, как и всякий другой, протекал бы без теплового обмена с окружающей средой, то энтропия системы при этом должна была бы возрасти (самопроизвольный необратимый процесс). Следовательно, энтропия твердого раствора (смешанного кристалла) и при абсолютном нуле больше, чем сумма энтропий твердых компонентов, т. е. не равна нулю.

Энтропия жидкости больше энтропии кристаллического вещества и нет оснований полагать, что это различие исчезнет при абсолютном нуле, если жидкость возможно охладить до этой температуры **.

В соответствии с постулатом Планка уравнение (III, 27) для идеального твердого тела примет вид:

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT \qquad \text{(III, 30)}$$

Как видно из этого выражения, если бы теплоемкость сохраняла конечное значение до абсолютного нуля, то при охлаждении до абсолютного нуля подынтегральная функция, а следовательно, и энтропия, должна была бы увеличиваться до бесконечности.

* Возрастание энтропии с увеличением беспорядка в расположении частиц вытекает из положений статистической термодинамики (стр. 97 и сл.).

** В жидкости и при 0 °К сохраняются беспорядочные расположение и ориентировка молекул.

Очевидно, постулат Планка может иметь место лишь потому, что теплоемкости кристаллических веществ стремятся, как это установлено экспериментально, к нулю при приближении температуры к абсолютному нулю. Теплоемкость изменяется пропорционально некоторой степени температуры выше первой (для многих кристаллических веществ — пропорционально T^3). Поэтому подынтегральная функция уравнения (III, 30) стремится к нулю быстрее, чем температура, и энтропия идеального твердого тела не только равна нулю при 0 °К (что, строго говоря, не следует из свойств теплоемкости), но и стремится к нулю, как к пределу, по мере понижения температуры: $\lim_{T \to 0} S = 0$.

Можно показать, что при очень низких температурах не только энтропия и теплоемкость твердого тела стремятся к нулю и перестают зависеть от температуры, но и многие другие свойства твердых тел (объем тела, давление насыщенного пара и др.) изменяются с температурой так, что их производные по температуре стремятся к нулю. Этим объясняется *принцип недостижимости абсолютного нуля*, согласно которому никакие процессы не могут снизить температуру тела до абсолютного нуля. Таким образом, температура, равная абсолютному нулю, в принципе недостижима, хотя наиболее низкая температура, которая достигнута экспериментально, весьма близка к абсолютному нулю * и с развитием техники эксперимента может быть снижена еще больше.

Постулат Планка используется при термодинамическом исследовании химических процессов для вычисления абсолютных значений энтропий (*абсолютных энтропий*) ** химических соединений — величин, которые имеют большое значение при расчете химических равновесий.

Энтропия твердого вещества вычисляется по уравнению (III, 30). Для вычисления необходимо знать экспериментальные значения теплоемкости, определенные до возможно более низких температур — до 10 °К, или, в крайнем случае, до 80 °К. Значение теплоемкости до 0 °К находят путем экстраполяции по уравнениям Дебая или Тарасова либо с помощью эмпирических приемов.

При переходе в жидкое состояние при нормальной температуре плавления энтропия возрастает на величину приведенной теплоты плавления. Нагреванию жидкости отвечает увеличение энтропии,

* Сверхнизкие температуры достигаются последовательно: до ≈1° К — путем испарения жидкого гелия при низких давлениях; до ≈0,01 °К — путем адиабатического размагничивания электронно-парамагнитных кристаллических веществ и, наконец, до наиболее низких температур ($\approx 10^{-6}$ °К) путем такого же размагничивания ядерно-магнитных веществ.

** В дальнейшем мы не будем пользоваться термином «абсолютная энтропия», а будем говорить просто об энтропиях веществ.

вычисляемое по уравнению (III, 27), причем в подынтегральную функцию входит теплоемкость жидкости.

Испарению жидкости при постоянном давлении (например, при $p=750$ *мм рт. ст.*) и нагреванию газа соответствует увеличение энтропии, аналогично тому, как это имеет место при плавлении твердого тела и нагревании жидкости.

Таким образом, уравнение для вычисления энтропии газа при некоторой температуре T будет иметь вид:

$$S_T = \int_0^{T_{пл}} \frac{C_{p,\,т}}{T}\,dT + \frac{L_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{исп}} \frac{C_{p,\,ж}}{T}\,dT + \frac{L_{исп}}{T_{исп}} + \int_{T_{исп}}^{T} \frac{C_{p,\,г}}{T}\,dT \qquad (III,31)$$

По этому уравнению можно вычислить энтропию реального газа при температуре T и 1 *атм* (если испарение проводилось при нормальной температуре кипения). Для получения значения энтропии идеального газа при 760 *мм рт. ст.* и 25° С, которое приводится в таблице стандартных величин, необходимо ввести поправку *. Величина этой поправки, как правило, невелика и при приближенных расчетах ее можно не учитывать.

Очевидно, что энтропию вещества, находящегося при температуре T в жидком состоянии, также можно вычислить по уравнению (III, 31), причем два последних члена правой части уравнения исчезнут.

В том случае, когда вещество в твердом состоянии имеет не одну, а две или более модификации, в правой части уравнения (III, 31) добавятся соответствующие члены — прирост энтропии при переходе первой модификации во вторую, прирост энтропии при нагревании второй модификации и т. д.

Интегральные члены уравнения (III, 31) находят графическим интегрированием. Для этого строят кривые $C_p/T=\varphi(T)$ и численное значение интеграла определяют по величине площади, ограниченной кривой и осью абсцисс, заключенными между соответствующими температурами.

На рис. III, 3, иллюстрирующем графический метод расчета энтропии на примере вычисления энтропии этилена, изображены кривые $C_p/T=\varphi(T)$ для твердого, жидкого и газообразного этилена; штриховкой показаны площади, соответствующие приростам энтропии при нагревании **. (Изменения энтропии при агрегатных превращениях, естественно, не могут получить отражения на данной диаграмме.)

* Уравнения для расчета этой поправки получают, сочетая уравнение состояния реального газа с уравнением (III, 24).

** В правом верхнем углу рисунка представлена зависимость теплоемкости этилена от логарифма температуры: $C_p=\varphi(\lg T)$; пользуясь этим графиком, можно, как это видно из рис. III, 3, также найти значения энтропии этилена.

Ниже приводятся числовые значения отдельных слагаемых уравнения (III, 31) и стандартной энтропии газообразного этилена [*кал*/(*моль · град*)]:

$S_{T,\,15°К} - S_{T,\,0°К}$, экстраполяция	0,24
$S_{T,\,103{,}9°К} - S_{T,\,15°К}$, графическое интегрирование	12,21
$\Delta S_{пл} = \frac{\lambda_{пл}}{T_{пл}} = \frac{800{,}8}{103{,}9}$	7,70
$S_{ж,\,169{,}4°К} - S_{ж,\,103{,}9°К}$, графическое интегрирование	7,91
$\Delta S_{исп} = \frac{\lambda_{исп}}{T_{исп}} = \frac{3237}{169{,}4}$	19,11
$S_{г,\,298°К} - S_{г,\,169{,}4°К}$, графическое интегрирование	5,12
Переход к идеальному газу	0,15

Стандартная энтропия этилена: $S^0_{298} = 52{,}44$ *кал*/(*моль · град*)

Аналогично можно рассчитать энтропии любого вещества. Однако для расчета энтропии, особенно газообразного вещества,

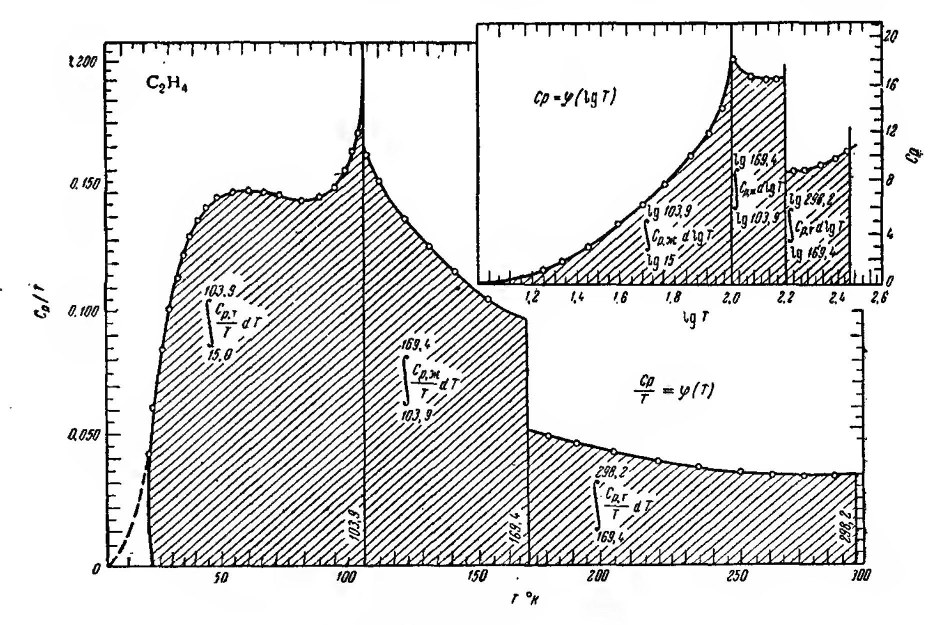


Рис. III, 3. Графическое вычисление энтропии этилена.

требуется выполнить серию точных и трудных экспериментальных исследований. Поэтому число веществ, для которых этим методом найдена энтропия, увеличивается медленно.

Энтропии веществ могут быть найдены и другим методом — путем квантово-статистического расчета. Этот метод описан в главе X, § 3 *.

Величина энтропии сложным образом отражает всю совокупность свойств соединения в данном его агрегатном состоянии. Из таблицы, приведенной ниже, видно, что энтропия веществ зависит от молекулярного веса (и увеличивается с его ростом в ряду близких по свойствам веществ), от агрегатного состояния веществ (и возрастает при переходе от твердых тел к жидким и особенно к газообразным), а также от кристаллического строения (ср. энтропии графита и алмаза), изотопного состава (H_2O и D_2O) и структуры молекул (*н*-бутан и изобутан).

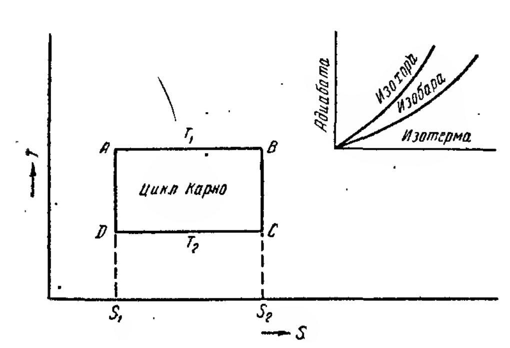


Рис. III, 4. Схема энтропийной диаграммы.

Энтропия широко используется в технической термодинамике (теплотехнике) как один из важных параметров рабочего тела в тепловой машине, например водяного пара. Величины энтропии водяного пара в данном состоянии вычисляются по сравнению с некоторым стандартным состоянием — обычно 0 °С

Стандартные энтропии (S°_{298}) некоторых веществ

[в *кал*/(*моль·град*)]

Вещество	S°_{298}	Вещество	S°_{298}	Вещество	S°_{298}
B (т)	1,7	H_2O (г)	45,106	C_2H_6) (г)	54,85
C (т), алмаз	0,585	H_2O (ж)	16,75	*н*-C_4H_{10} (г)	74,10
C (т), графит	1,361	D_2O (ж)	18,08	*изо*-C_4H_{10} (г)	70,42
P (т), бел.	10,6	CO (г)	47,32	C_6H_6 (г)	64,457
P (т), красн.	15,1	CO_2 (г)	51,07	C_6H_6 (ж)	41,49
H_2 (г)	31,23	NO (г)	50,339	CH_3OH (ж)	30,5
D_2 (г)	34,62	NO_2 (г)	57,47	C_2H_5OH (г)	66,39
O_2 (г)	49,06	N_2O_5 (г)	81,8	C_2H_5OH (ж)	38,4
O_3 (г)	57,07	NaCl (т)	17,31	CH_3COOH (г)	70,1
I_2 (г)	62,29	NaI (т)	22,5	C_2H_3COOH (ж)	42,1
I_2 (т)	27,9	CH_4 (г)	44,46		

* Следует отметить, что количество данных по значениям энтропий веществ, собранных в сводных таблицах, сравнительно мало.

В связи с этим важное значение приобретают приближенные эмпирические соотношения для энтропий отдельных классов и групп неорганических соединений. Так как во многих из этих соотношений используются значения изменений энтропий, происходящих при химических реакциях, то некоторые сведения об этих изменениях будут даны ниже (стр. 307).

и 1 *ат*. Эти значения энтропии используются для построения так называемых *энтропийных диаграмм состояния* водяного пара в координатах $S - T$ или $S - H$ (диаграмма Молье). В таких диаграммах подобно диаграммам $v - p$, можно изображать различные процессы, протекающие в рабочем теле тепловой машины и составляющие рабочие циклы машины.

Диаграмма $S - T$ обладает тем преимуществом по сравнению с диаграммой $v - p$, что изотермические и адиабатические процессы изображаются на этой диаграмме горизонтальными и вертикальными прямыми линиями. Площадь цикла Карно (величина работы цикла) определяется площадью прямоугольника $ABCD$, а теплоты Q_1 и Q_2 — площадями прямоугольников ABS_2S_1 и DCS_2S_1 (рис. III, 4). Относительное расположение линий, изображающих простые частные процессы, показано в верхнем правом углу этого рисунка в той же системе координат $S - T$.

Одна из диаграмм, предложенных Молье, а именно диаграмма $S - H$ обладает тем достоинством, что, помимо простоты изображения адиабатических процессов (вертикальные прямые), разность энтальпий, отвечающая теплоте, поглощаемой рабочим телом при постоянном давлении, определяется разностью ординат конечной и начальной точек процесса. Изобары и изотермы изображаются на диаграмме Молье сеткой двух пересекающихся семейств кривых.

§ 8. Статистический характер второго закона термодинамики

Термодинамический метод, как указывалось выше (стр. 26), неприложим к системам, состоящим из малого числа (единицы, десятки, сотни) молекул. Это связано с тем, что в таких системах исчезает различие между теплотой и работой. Одновременно исчезает однозначность направления процесса, устанавливаемого вторым законом, и категорическое утверждение о невозможности одного из направлений процесса заменяется оценкой относительной вероятности обоих, противоположных направлений. Наконец, для очень малого числа молекул оба направления процесса (приобретающего в такой системе иной характер, чем в макроскопической) становятся равноценными. Чисто механическое движение отдельных молекул обратимо и преимущественного направления не имеет.

Сказанное выше можно иллюстрировать следующим мысленным опытом.

В первый из трех ящиков помещают сорок жетонов, перенумерованных от № 1 до № 40. Во второй ящик помещают сорок одинаковых также перенумерованных шаров. Третий ящик пуст. Вынимают наугад жетон из первого ящика, записывают его номер и кладут обратно в этот же ящик. Из второго ящика вынимают шар с таким же номером, как записанный, и перекладывают его в третий ящик. Продолжая вынимать жетоны из первого ящика и записывать номера, перекладывают шары, имеющие записанные номера, из второго ящика в третий, или из третьего во второй, если эти шары уже раньше были перемещены из второго ящика в третий. Изобразим на графике результат этого опыта (который должен быть достаточно длительным) таким образом, что на оси абсцисс откладываем номер опыта, а на оси ординат абсолютное

7 Зак. 1505

значение разности чисел шаров во втором и третьем ящиках (начальная величина этой разности равна, очевидно, сорока).

На рис. (III, 5) показан примерный ход опыта. Неизбежное вначале падение разности сменяется зигзагообразным движением, стремящимся в общем вниз, к уменьшению разности в числе шаров. Эта разность доходит до нуля. Однако с неизбежностью сейчас же происходит возрастание разности, и она, оставаясь близкой к нулю, колеблется в пределах небольших величин. Сохраняется возможность и значительного увеличения разности; вероятность такого роста быстро убывает для больших величин разности.

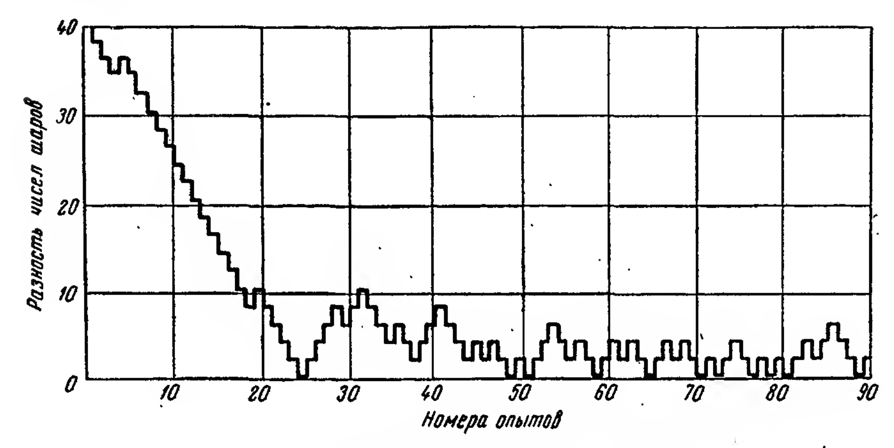


Рис. III, 5. Результаты опыта с шарами.

Изложенный опыт показывает также неизбежность отклонения системы от состояния, при котором имеет место равномерное распределение молекул в предоставленном им объеме.

Равномерное распределение молекул между отдельными частями занимаемого ими объема осуществляется лишь как среднее во времени. В каждый данный момент, в результате хаотического движения молекул, имеется временное увеличение концентрации молекул в одних участках объема и уменьшение ее в других.

Наблюдаемое (макроскопическое) состояние, характеризуемое определенными термодинамическими параметрами, может существовать при различном распределении молекул, т. е. оно осуществляется разными микросостояниями, отличающимися друг от друга по определенному признаку.

Вероятность каждого макросостояния пропорциональна числу микросостояний, которыми оно осуществляется. Это число называется *термодинамической вероятностью*. Этой величиной в статистической физике пользуются как мерой вероятности состояния.

Для разных состояний молекулярных систем термодинамическая вероятность является очень большим числом*.

Если из N молекул системы, имеющей объем v, в одну половину этого объема попадают N_1, в другую $N_2 = N - N_1$ молекул, то число возможных распределений различимых молекул, отвечающих указанному суммарному распределению между двумя половинами объема (число микросостояний, т. е. термодинамическая вероятность), W определяется формулой:

$$W = \frac{N!}{N_1!\,(N-N_1)!} \qquad \text{(III, 32)}$$

Так, возможны следующие распределения четырех молекул между двумя половинами сосуда: 4—0; 3—1 и 2—2. Соответствующие «вероятности» по формуле (III, 32) равны** 1; 4; 6. Эти числа показывают относительную частоту осуществления указанных комбинаций при большом числе наблюдений.

Математическая вероятность того, что в рассматриваемом выше опыте сорок шаров после равномерного распределения между обоими ящиками снова соберутся во втором ящике, оставив третий ящик пустым, равна $2^{-40} = 10^{-12}$, т. е. это событие можно ожидать один раз из триллиона случаев. «Термодинамическая вероятность» того же случая равна единице.

«Термодинамические вероятности» того, что в какой-то момент в одном ящике находится 19 шаров, а в другом 21 шар, или в каждом находится по 20 шаров, равны по уравнению (III, 32) соответственно $13{,}3 \cdot 10^{10}$ и $14{,}0 \cdot 10^{10}$. Таким образом, распределение «19—21» менее вероятно, чем распределение «20—20» в $\frac{13{,}3}{14{,}0} = 0{,}95$ раза, т. е. минимальное возможное отклонение от равномерного распределения в данном случае наблюдается почти так же часто, как и равномерное распределение.

Аналогичные расчеты для материальных систем, состоящих из очень большого числа молекул, показывают, что даже относительно небольшие отклонения от равномерного распределения (в значительных участках объема) имеют крайне малую вероятность. Так, математическая вероятность того, что в 1 *мм*^{3} газа плотность будет отличаться от средней в 1 *см*^{3} этого газа на 0,01%, равна 10^{-60}, т. е. исчезающе мала. Однако в объеме 0,2 *мк*^{3}, т. е. $0{,}2 \cdot 10^{-12}$ *см*^{3}, отклонение плотности на 1% от средней происходит в среднем каждые 10^{-9} *сек*, т. е. очень часто.

Эти небольшие статистические местные отклонения свойств вещества от средних величин имеют место постоянно и повсюду.

* Для перехода к математической вероятности нужно значение термодинамической вероятности разделить на полное число всех возможных распределений молекул по данному признаку.

** Следует иметь в виду, что факториал нуля равен единице (0! = 1).

Такими колебаниями плотности воздуха объясняется, например, рассеяние солнечных лучей земной атмосферой и голубой цвет неба. В некоторых случаях отклонения так велики, что заметны и в значительных массах вещества. Таковы флуктуации плотности вещества в критической области (опалесценция). Например, в двуокиси углерода вблизи критической точки среднее отклонение плотности от средней величины равно 1,6%.

Всякие, хотя бы очень малые местные отклонения от средней величины плотности газа, бывшей до этого равномерной, являются самопроизвольными отрицательными процессами, которые, таким образом, не только оказываются возможными, но и повсеместно осуществляются. Значительные отклонения от средних величин в больших системах имеют исчезающе малую вероятность, но в принципе они также возможны.

Таким образом, утверждение, по которому несамопроизвольные (отрицательные) процессы не могут быть единственным результатом совокупности процессов, оказывается нестрогим, а отрицательные процессы в макроскопических системах оказываются не невозможными, а крайне мало вероятными событиями. Второй закон термодинамики является, следовательно, не абсолютным законом природы подобно первому закону, а статистическим законом, который соблюдается с высокой степенью точности для значительных количеств молекул и тем менее применим, чем меньше размеры системы, являющейся объектом изучения.

Установление статистического характера второго закона термодинамики является великой заслугой Л. Больцмана, объяснившего таким путем противоречие между обратимостью механического движения и необратимостью и направленностью реальных физических и химических процессов; эта направленность является следствием молекулярного строения материального мира.

В работах Больцмана, Смолуховского и других ученых показан статистический характер второго закона термодинамики и количественно изучены наблюдаемые отклонения от этого закона. Этими работами окончательно показана несостоятельность антинаучной идеи тепловой смерти вселенной, высказанной Клаузиусом.

Клаузиус неправильно трактовал второй закон термодинамики (одним из творцов которого он был), как абсолютный закон природы. Незаконно распространяя свой постулат на вселенную, которую он уподоблял изолированной системе, и на неограниченный промежуток времени, Клаузиус дал второму закону следующую формулировку: энтропия вселенной стремится к максимуму.

Из этого положения вытекают два вывода:

1. Через достаточно большой промежуток времени вселенная приблизится к такому состоянию, что ее энтропия будет близка к максимальной величине; состояние вселенной будет близко к равновесному и все процессы угаснут — останутся равномерно распределенные в пространстве материя и энергия. Дальнейшая эволюция вселенной прекратится, наступит «тепловая смерть вселенной».

2. Так как в настоящее время вселенная далека от «тепловой смерти», хотя и движется только в направлении к ней, то, следовательно, вселенная имела начало, она возникла в противоречии со вторым законом термодинамики (имеющим абсолютное значение) в результате какого-то творческого акта, не подчиняющегося законам природы.

Выводы Клаузиуса о тепловой смерти вселенной незакономерны, так как термодинамические свойства конечной изолированной системы распространялись им на вселенную, безграничную в пространстве и времени. Работы Больцмана и других ученых, установивших ограниченный статистический характер второго закона термодинамики, показали возможность и необходимость наличия во вселенной любых по величине отклонений от требований второго закона для равновесных систем. Само представление о движении вселенной (как целого) к равновесию незакономерно.

Оба вывода Клаузиуса совершенно несовместимы с основными положениями диалектического материализма. Энгельс подверг указанные высказывания Клаузиуса жесткой критике. Он писал: «В каком бы виде ни выступало перед нами *второе положение Клаузиуса* и т. д., во всяком случае, согласно ему, энергия теряется, если не количественно, то качественно. *Энтропия не может уничтожаться естественным путем, но зато может создаваться.* Мировые часы сначала должны быть заведены, затем они идут, пока не придут в состояние равновесия, и только чудо может вывести их из этого состояния и снова пустить в ход. Потраченная на завод часов энергия исчезла, по крайней мере в качественном отношении, и может быть восстановлена только путем *толчка извне*. Значит, толчок извне был необходим также и вначале; значит, количество имеющегося во вселенной движения, или энергии, не всегда одинаково; значит энергия должна была быть сотворена; значит, она сотворима; значит, она уничтожима. Ad absurdum! [До абсурда!]» (Ф. Энгельс, Диалектика природы, Госполитиздат, 1953, стр. 229).

Рассмотрим теперь после изложения общих представлений о границах применимости второго закона термодинамики связь между энтропией системы и вероятностью состояния этой системы.

Термодинамическая вероятность состояния W и энтропия изолированной системы S являются различными мерами стремления системы к равновесию. Обе величины возрастают при необратимых процессах, приближающих систему к равновесию, и достигают максимума при равновесном состоянии системы. Между величинами W и S имеется количественная связь. Общий вид этой связи нетрудно установить, если учесть аддитивность энтропии, которая является суммой энтропий отдельных частей равновесной системы, и мультипликативность вероятности сложного события, которая является произведением вероятностей отдельных независимых событий.

Если равновесная система с вероятностью W и энтропией S состоит из двух частей с вероятностями W_1 и W_2 и энтропиями S_1 и S_2, то

$$S = S_1 + S_2; \quad W = W_1 W_2$$

Так как $S=f(W)$, $S_1=f(W_1)$ и $S_2=f(W_2)$, то

$$S = f(W_1 W_2)$$

и

$$S_1 + S_2 = f(W_1) + f(W_2)$$

или

$$f(W) = f(W_1 W_2) = f(W_1) + f(W_2)$$

Для системы из многих частей:

$$f(W)=f(W_1W_2W_3\ldots)=f(W_1)+f(W_2)+f(W_3)+\ldots \qquad (III, 33)$$

Решением уравнения (III, 33) является уравнение Больцмана:

$$S=k\ln W \qquad (III, 34)$$

где k — константа Больцмана.

Для нахождения вида функции $f(W)$ продифференцируем уравнение (III, 33) поочередно по W_1, W_2 и т. д.

$$\frac{\partial f(W_1W_2W_3\ldots)}{\partial W_1}=\frac{\partial f(W_1W_2W_3\ldots)}{\partial(W_1W_2W_3\ldots)}\cdot\frac{W_1W_2W_3\ldots}{W_1}=\frac{\partial f(W_1)}{\partial W_1}$$

$$\frac{\partial f(W_1W_2W_3\ldots)}{\partial W_2}=\frac{\partial f(W_1W_2W_3\ldots)}{\partial(W_1W_2W_3\ldots)}\cdot\frac{W_1W_2W_3\ldots}{W_2}=\frac{\partial f(W_2)}{\partial W_2}$$

и т. д.

Деля попарно правые части этого равенства, получаем:

$$\frac{W_2}{W_1}=\frac{\partial f(W_1)}{\partial W_1}\Big/\frac{\partial f(W_2)}{\partial W_2}$$

$$\frac{W_3}{W_2}=\frac{\partial f(W_2)}{\partial W_2}\Big/\frac{\partial f(W_3)}{\partial W_3}$$

и т. д. для любых пар $W_i - W_k$.

Преобразуем пропорции:

$$\frac{\partial f(W_1)}{\partial W_1}W_1=\frac{\partial f(W_2)}{\partial W_2}W_2$$

$$\frac{\partial f(W_2)}{\partial W_2}W_2=\frac{\partial f(W_3)}{\partial W_3}W_3$$

т. е.

$$\frac{\partial f(W_i)}{\partial W_i}\cdot W_i=\frac{\partial f(W_k)}{\partial W_k}W_k=\text{const}$$

или

$$\frac{\partial f(W_i)}{\partial\ln W_i}=\text{const}=k$$

Интегрируем

$$f(W_i)=k\ln W_i+C$$

т. е.

$$S=k\ln W_i+C$$

Равенство $C=0$ вводится условно и называется *постулатом Больцмана*. Равенство $\text{const}=k$ (константа Больцмана) доказывается для частного случая идеального газа; это является достаточным доказательством, так как константа k является универсальной константой в соответствии с изложенным выводом.

Изложенные выше соображения об идеальном кристалле могут быть выражены на языке вероятностей через соотношение:

$$W_0=1 \qquad (III, 35)$$

Действительно, идеальный кристалл при абсолютном нуле может быть осуществлен только одним распределением молекул, так как

все молекулы (или атомы, ионы) данного сорта такого кристалла неразличимы по своим энергиям и расположению и обмен местами различных по какому-либо признаку молекул невозможен. Подобное состояние достигается кристаллом при охлаждении асимптотически по мере потери молекулами кристалла последнего кванта энергии молекулярного движения. Из уравнений (III, 34) и (III, 35) непосредственно вытекает уравнение (III, 29): $S_0=0$.

§ 9*. Об аксиоматике второго закона термодинамики

В изложенных выше рассуждениях и выводах, имевших исходным пунктом второй закон термодинамики в формулировке Клаузиуса (или В. Томсона), основное внимание уделялось коэффициенту полезного действия тепловых машин, т. е. вопросу, имеющему, казалось бы, с точки зрения теории частный и узкий характер (хотя и очень важному для практики). Между тем результатом всех рассуждений явился вывод очень широкого, хотя не всеобъемлющего закона природы, который правильнее всего назвать законом существования функции состояния энтропии и ее возрастания при самопроизвольных необратимых процессах. (Ряд исследователей видят здесь два отдельных, независимых положения.)

Неоднократно указывалось, что классический вывод закона существования энтропии неудовлетворителен, так как для вывода используются частные соображения о работе тепловых двигателей, при этом количественные соотношения выводятся сначала для идеальных газов, а потом распространяются на другие тела.

Однако в пользу классического пути построения второго начала говорят следующие соображения. Метод и границы термодинамики приводят к неизбежности концентрировать внимание на взаимных превращениях теплоты и работы, как макроскопических форм передачи энергии. Сама математическая формулировка первого закона термодинамики связана с этим обстоятельством. Всякие попытки формулировать закономерность, которой следуют все наблюдаемые взаимные превращения теплоты и работы, естественно приводят к формулировкам Клаузиуса, В. Томсона или Планка. Ограничения возможности превращения теплоты в работу приводят к общим критериям направления процесса и условиям равновесия.

С этой точки зрения рассуждения о коэффициенте полезного действия циклических процессов только внешним образом связаны с частной проблемой использования теплоты в машинах, по существу же в этих рассуждениях речь идет об основных закономерностях взаимных превращений различных форм энергии в макроскопических системах.

Возможно, конечно, и такие попытки делались, построить иные, отличные от классической системы выводы и доказательства, исходящие из иначе сформулированного исходного постулата (или аксиомы) и на всех стадиях дающие совершенно общие положения, применимые для всех систем и процессов. Таким образом возникла проблема *аксиоматики второго закона термодинамики*.

Эту проблему можно формально поставить следующим образом: необходимо сформулировать постулат, на основе которого в совершенно общей форме можно доказать, что элементарная теплота δQ при умножении на $1/T$ превращается в полный дифференциал. Таким образом, для получения всех следствий второго закона термодинамики необходимо доказать, что абсолютная температура является интегрирующим делителем для элементарной теплоты.

Следует отметить, что, как показывает содержание предыдущего параграфа, критерий направления процессов и постулат о существовании и возрастании энтропии в основных важнейших чертах вытекают из молекулярно-статистических соображений. Поэтому (а также на основании изложенного выше) не

следует считать проблему аксиоматики второго закона термодинамики (т. е. проблему формулировки его в совершенно общей форме в пределах чисто термодинамического метода и оторванно от методов и положений статистической физики) существенной научной проблемой. Учитывая это, лишь кратко остановимся на одном виде аксиоматики второго закона термодинамики, предложенной в близких формах Шиллером (Киев, 1895) и Каратеодори (1911). Их аксиоматика не связана с тепловыми машинами и коэффициентом полезного действия последних.

Нетрудно на основании обычных формулировок второго закона показать, что кривые равновесных адиабатных процессов для данной системы не пересекаются, т. е. имеется семейство кривых адиабат — изэнтроп.

Действительно, если две адиабаты пересекаются, то можно построить цикл из этих двух адиабат и какой-либо одной изотермы, которая пересекает обе адиабаты в точках с равными температурами. Следуя этому циклу, рабочее тело тепловой машины поглотит теплоту при одной температуре указанной изотермы и не вступит в теплообмен с окружающей средой при других температурах, а поглощенная теплота превратится в работу, равную площади цикла на диаграмме $p — v$. Этот итог противоречит постулату Томсона, и такой цикл, а следовательно, и пересечение адиабат невозможны с точки зрения классически построенного второго закона термодинамики. Таким образом, каждое равновесное состояние системы лежит на определенной, только одной адиабате — изэнтропе системы. Отсюда вытекает, что для любого равновесного состояния системы имеются соседние равновесные состояния, лежащие на других, соседних, хотя и очень близких к исходной, изэнтропах, которые не могут быть достигнуты из исходного состояния адиабатным путем. Каратеодори принял положение о наличии для каждого равновесного состояния системы таких недостижимых адиабатных соседних равновесных состояний за исходный постулат (аксиому) второго закона и показал, используя довольно сложные математические приемы, что из этого постулата можно получить вывод о наличии для элементарной теплоты интегрирующего множителя, зависящего только от температуры, который делает элементарную теплоту полным дифференциалом функции состояния. Таким образом доказывается, что есть такая функция состояния (энтропия), дифференциал которой всегда может быть получен путем умножения элементарной теплоты процесса на множитель, в качестве которого можно выбрать $1/T$. Дальнейшее развитие вопроса совпадает с классическим. При формальных достоинствах общности такой способ изложения второго закона невыгодно отличается от классического тем, что исходный постулат оторван от реальных природных процессов.

Принцип Каратеодори очень близок к утверждению, что существует функция состояния, системы, остающаяся постоянной при равновесном адиабатном изменении системы. Одной из форм постулата — второго закона термодинамики — может быть постулативное утверждение о существовании функции состояния — энтропии, изменении которой связаны с равновесным теплообменом.

Следует обратить внимание читателя на метод изложения основных вопросов второго закона, предложенный К. А. Путиловым, который своеобразно разрабатывает классические представления.

§ 10*. Термодинамика неравновесных процессов

Рассмотренные выше соотношения, вытекающие из второго закона термодинамики, могут быть применены для расчетов только равновесных процессов, ибо в этом случае они выражаются равенствами. Для неравновесных процессов классическая термодинамика дает соотношения, которые выражаются неравенствами и поэтому не могут быть использованными для расчетов этих процессов.

Такую возможность дает термодинамика неравновесных (т. е. необратимых) процессов, которая получила в последнее десятилетие значительное развитие.

Построить общую термодинамику неравновесных процессов возможно лишь путем введения дополнительных постулатов и использования времени в качестве новой независимой переменной.

Неравновесные процессы возникают при наличии между разными частями системы конечных разностей значений таких параметров, как температура, давление, концентрации, электрический потенциал.

Простейшими необратимыми процессами являются такие, при которых неравновесное распределение значений какого-либо параметра или нескольких параметров по объему системы постоянно во времени, а следовательно, постоянны в каждой точке системы и градиенты этих параметров (падения величин параметров на единицу длины в каком-либо направлении). При этом перемещение теплоты, электричества, масс вещества вдоль линий градиента происходит с постоянной во времени скоростью. Эти процессы называются *стационарными*.

Количество перемещающегося через известную площадь в единицу времени электричества, теплоты, вещества называется *потоком* *.

Движущей силой процесса являются градиенты факторов интенсивности, называемые в общем случае *обобщенными силами*.

Величина потока пропорциональна соответствующей обобщенной силе. Например, при протекании постоянного тока по проводнику поток электронов i (сила или плотность тока) пропорционален градиенту электрического потенциала ψ, т. е. напряжению электрического поля вдоль проводника:

$$i = \frac{de}{d\tau} = -Y \operatorname{grad} \psi = -Y \frac{d\psi}{dx}$$

где ε — количество электричества; τ — время; Y — коэффициент пропорциональности, которым является коэффициент электропроводности проводника; x — координата длины проводника.

Знак минус связан с тем, что поток электричества имеет направление, противоположное тому, в котором величина $d\psi/dx$ положительна.

Поток теплоты w вдоль градиента температуры определяется уравнением:

$$w = \frac{\delta Q}{d\tau} = -\chi \operatorname{grad} T$$

Здесь χ — коэффициент теплопроводности.

Рассмотрим случай стационарной передачи теплоты через стержень, соприкасающийся концами с тепловыми резервуарами, которые имеют постоянные температуры T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$). Отсчитываем координату длины стержня x от конца с низшей температурой, тогда в каждой точке стержня $\operatorname{grad} T = \frac{dT}{dx}$, а поток теплоты через какое-либо поперечное сечение стержня

$$w = -\chi \frac{dT}{dx}$$

Поток энтропии (скорость изменения энтропии во времени) также будет функцией обобщенной силы.

Энтропию системы при неравновесном процессе можно определить, пользуясь тем, что энтропия является функцией состояния. Фиксируя это состояние в любой момент в течение неравновесного процесса, можно в принципе определить энтропию системы, приводя систему равновесным путем к данному состоянию от состояния с известной энтропией и подсчитывая на этом пути приведенные теплоты, отданные системе окружающей средой.

* Система, в которой протекают только стационарные процессы, находится в стационарном состоянии. Очевидно, что равновесное состояние является частным случаем стационарного состояния, когда градиенты и потоки равны нулю.

Если неравновесное состояние системы характеризуется перемещением вещества в пространстве (струи, потоки в газе или жидкости) и передачей теплоты от одних частей системы к другим (теплопроводность), то параметры системы (такие, как давление, температура, плотность, состав) изменяются при переходе от одной части системы к другой, а также с течением времени в каждой части системы. В таких случаях для подсчета энтропии системы в каждый данный момент было бы необходимо разделить систему на части, внутри которых эти величины имеют в данный момент определенное значение. В крайних случаях интенсивного перемещения вещества и теплоты (взрыв) необходимо разделить систему на бесконечно малые части, что возможно только в принципе.

Полное изменение энтропии при неравновесном процессе $dS_{\text{неравн}}$ равно сумме изменения энтропии системы $dS_{\text{сист}} = dS_{\text{равн}}$ и изменения энтропии окружающей среды, т. е. источников теплоты $\sum \frac{\delta Q^*}{T}$ (знак δQ взят по отношению к источникам теплоты):

$$dS_{\text{неравн}} = dS_{\text{равн}} + \Sigma\frac{\delta Q}{T} = dS_{\text{сист}} + \Sigma\frac{\delta Q}{T} \qquad \text{(III, 36)}$$

Найдем скорость изменения энтропии при процессе теплопередачи через стержень. Если стержень изолирован вдоль своей длины в тепловом отношении, то при стационарном процессе энтропия его постоянна, а суммарное возрастание энтропии в единицу времени связано с процессами передачи теплоты резервуарами на концах стержня и равно в соответствии с уравнением (III, 36):

$$\left(\frac{dS}{d\tau}\right)_{\text{неравн}} = \frac{\delta Q}{d\tau}\cdot\frac{1}{T_1} - \frac{\delta Q}{d\tau}\cdot\frac{1}{T_2} = \frac{\delta Q}{d\tau}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = w\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

где τ — время; T_1 — температура холодного конца стержня; T_2 — температура горячего конца стержня. Положительный поток теплоты w в направлении убыли температуры одинаков на обоих концах стержня.

При стационарном процессе передачи теплоты вдоль стержня вещества постоянного состава grad $T = \frac{dT}{dx}$ является постоянной величиной. При отсчете координаты x вдоль стержня от горячего конца величина градиента отрицательна: $\frac{dT}{dx} < 0$. Учитывая изложенное, можно разность температур между горячим концом стержня (T_2; $x=0$) и холодным концом или любым сечением стержня с координатой x и с температурой T_1 выразить так:

$$T_2 - T_1 = \Delta T = -\frac{dT}{dx}x$$

В случае стационарного процесса при небольшой разности ΔT ($\Delta T \ll T_1$):

$$\frac{dS}{d\tau} = w\frac{\Delta T}{T_1T_2} = w\frac{\Delta T}{T^2} = -\frac{w}{T^2}\cdot\frac{dT}{dx}x$$

Так как поток теплоты направлен всегда против направления с положительным градиентом T, то произведение $w\frac{dT}{dx}$ всегда отрицательно, а правая часть равенства положительна. Из приведенного уравнения видно, что скорость возрастания энтропии рассматриваемого процесса пропорциональна градиенту температуры и потоку теплоты.

* Здесь Σ знак суммы конечного, хотя бы и большого числа частей системы, обменивающихся элементарными теплотами δQ с окружающей средой.

Подставив в это уравнение $w = -\chi\frac{dT}{dx}$, получим для единицы длины стержня:

$$\frac{1}{x}\left(\frac{dS}{d\tau}\right)_{\text{неравн}} = \frac{\chi}{T^2}\left(\frac{dT}{dx}\right)^2 \leqslant 0$$

В общем случае величина потока K_i зависит от нескольких обобщенных сил X_k. Например, поток вещества зависит от градиента концентрации (диффузия), от градиента плотности (конвекция) и т. д. При небольших отклонениях от равновесия (незначительная величина сил X_k) поток K_i есть в общем случае линейная функция всех сил X_k:

$$K_i = \Sigma a_{ik}X_k$$

Важным положением теории неравновесных процессов является соотношение взаимности, предложенное Онзагером, по которому, при определенной системе выбора сил, $a_{ik} = a_{ki}$ (в некоторых случаях $a_{ik} = -a_{ki}$). Здесь a_{ik} — коэффициент пропорциональности потока K_i и силы X_k, а a_{ki} — коэффициент пропорциональности потока K_k и силы X_i.

Так, поток диффузии вещества линейно связан с термическим градиентом dT/dx и другими (а не только с градиентом концентрации dc/dx):

$$\frac{dm}{d\tau} = a_{DT}\frac{dT}{dx} - D\frac{dc}{dx} + \ldots$$

Таким же образом поток теплоты w линейно связан с градиентом концентрации dc/dx, а не только с градиентом температуры dT/dx:

$$w = a_{Qc}\frac{dc}{dx} - \chi\frac{dT}{dx} + \ldots$$

Принцип Онзагера может быть обоснован исходя из общего принципа микроскопической обратимости *, или в каждом отдельном частном случае для более простых газовых систем выводится на основании кинетической теории.

Важным следствием соотношения взаимности Онзагера является то, что в результате действия одной обобщенной силы появляются другие возможные в данной системе силы. Так, наличие в газовой смеси температурного градиента ведет к образованию градиента концентрации (термодиффузия, эффект Соре) и градиента давлении. Обратно, наличие градиента концентрации вызывает появление температурного градиента (диффузионный термоэффект Дюфура — Клузиуса). Аналогичным образом наложение температурного градиента на проводник, по которому течет электрический ток, вызывает появление дополнительного градиента потенциала (явление Томсона). Таково же появление диффузионного скачка потенциала при диффузии ионов в электролитах и т. д.

* Принцип микроскопической обратимости в применении к химическому процессу есть обычное для химика утверждение, что в равновесной смеси все частные реакции протекают в обоих направлениях с одинаковой скоростью.

ГЛАВА IV

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ. ПРИЛОЖЕНИЯ ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 1. Изохорно-изотермический потенциал

Работа процесса в общем случае, как это уже говорилось (стр. 45), зависит от пути процесса. Работа неравновесного процесса меньше, чем работа равновесного процесса, протекающего между теми же начальным и конечным состояниями системы. В самом деле, исходя из уравнения первого закона термодинамики (I, 2) и уравнения (III, 16), получаем в общем случае:

$$\delta A = \delta Q - dU \leqslant T\,dS - dU \qquad \text{(IV, 1)}$$

Величина правой части этого уравнения не зависит от того, равновесен или неравновесен процесс. В случае равновесного процесса:

$$\delta A = dA_{\text{равн}} = T\,dS - dU \qquad \text{(IV, 1а)}$$

Для неравновесного процесса:

$$\delta A < T\,dS - dU \qquad \text{(IV, 1б)}$$

Сравнивая уравнения (IV, 1а) и (IV, 1б), получаем:

$$dA_{\text{равн}} > \delta A$$

Таким образом, работа равновесного процесса максимальна.

Максимальная работа не зависит от пути, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы. Так, при $S=\text{const}$ (равновесный адиабатный процесс)

$$dA = -\,dU \quad \text{и} \quad A_{\text{макс}} = U_1 - U_2$$

т. е. величина максимальной работы определяется изменением внутренней энергии системы.

Интегрируя при постоянной T уравнение (IV, 1а), получаем:

$$A_{\text{макс}} = T\,(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) \qquad \text{(IV, 2)}$$

или

$$A_{\text{макс}} = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2) \qquad \text{(IV, 2а)}$$

Выражения, стоящие в скобках, являются функциями состояния системы. Введя в уравнение (IV, 2а) обозначение

$$F \equiv U - TS \qquad \text{(IV, 3)}$$

получаем (при $T=\text{const}$)

$$A_{\text{макс}} = F_1 - F_2 = -\,\Delta F \qquad \text{(IV, 4)}$$

где F — функция состояния, называемая *изохорно-изотермическим потенциалом* (более коротко — *изохорным потенциалом*) или *свободной энергией* системы. Таким образом, максимальная работа при изохорно-изотермических равновесных процессах равна убыли свободной энергии системы.

Переписав уравнение (IV, 3) в виде

$$U = F + TS$$

можно рассматривать внутреннюю энергию, как состоящую из двух частей — свободной энергии F и связанной энергии TS.

Лишь часть внутренней энергии — свободная энергия, которую система отдает вовне при $T=\text{const}$, может превратиться в работу (условием для такого превращения является равновесность процесса; в неравновесном процессе свободная энергия частично или полностью переходит в теплоту). Другая часть внутренней энергии — связанная энергия — при изменении системы при $T=\text{const}$ не дает работы, а переходит только в теплоту:

$$T\,\Delta S = Q$$

Энтропия есть, таким образом, фактор емкости связанной энергии.

Для процессов, протекающих с изменением температуры ($T\neq\text{const}$), деление внутренней энергии на свободную и связанную не может быть проведено и, следовательно, сами термины не имеют общего значения. Поэтому будем пользоваться для функции F названием изохорно-изотермический потенциал.

Полный дифференциал функции F можно получить, дифференцируя уравнение (IV, 3):

$$dF = dU - T\,dS - S\,dT \qquad \text{(IV, 5)}$$

Сопоставив это уравнение с уравнениями (IV, 1а) и (IV, 1б), получим в общем виде:

$$dF \leqslant -S\,dT - \delta A \qquad \text{(IV, 5а)}$$

Откуда при $T=\text{const}$

$$(dF)_T \leqslant -\,\delta A \qquad \text{(IV, 6)}$$

или

$$F_2 - F_1 = \Delta F \leqslant -A; \quad F_1 - F_2 \geqslant A \qquad \text{(IV, 6а)}$$

Выражение (IV, 6а) отражает уже известное нам положение, что работа неравновесного процесса меньше работы равновесного процесса.

Если при равновесном процессе совершается только работа расширения ($\delta A = pdv$), то из уравнения (IV, 5а) получаем:

$$dF = -S\,dT - p\,dv \qquad \text{(IV, 7)}$$

Это выражение является полным дифференциалом функции F при переменных v и T. Частные производные этой функции

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = -p; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S \qquad \text{(IV, 8)}$$

всегда отрицательны. Следовательно, изохорный потенциал убывает при возрастании объема и при возрастании температуры. Мерой убыли изохорного потенциала системы при возрастании температуры (при условии v=const) является энтропия системы.

Полагая T=const и v=const, а также при условии отсутствия всех других видов работы ($\delta A = 0$), получаем из уравнения (IV, 5а):

$$(\partial F)_{v,T} \leqslant 0 \qquad \text{(IV, 9)}$$

т. е. изохорный потенциал системы, находящейся при постоянных v и T, не изменяется при равновесных процессах и убывает при неравновесных процессах.

Так как система, в которой протекают (и могут протекать) только равновесные процессы, бесконечно близка к равновесию, то сформулированные свойства изохорного потенциала позволяют судить о том, находится ли данная система в равновесии или нет. В последнем случае направление неравновесного процесса определяется убылью изохорного потенциала при постоянных температуре и объеме системы.

Условия, которым должны удовлетворять процессы, для того чтобы по изменениям величины F можно было судить о направлении этих процессов, иные, чем для энтропии. Для энтропии это были условия постоянства внутренней энергии и объема (изолированная система), для изохорного потенциала это — условие постоянства объема и температуры — легко измеримых параметров системы. Изохорный потенциал, являясь производным понятием по отношению к энтропии, представляет собой практически более удобный критерий направления процессов, чем энтропия.

Изложенные соображения могут быть выражены следующим положением: изохорный потенциал системы, находящейся при постоянных объеме и температуре, стремится уменьшиться в естественных (самопроизвольных) процессах. Когда он достигает

минимального значения (совместимого с данными v и T), система приходит в равновесие.

В самом деле, величина, находящаяся в минимуме, может только возрастать, но изохорный потенциал системы при самопроизвольных процессах, протекающих при постоянных v и T, может только убывать. Следовательно, система, изохорный потенциал которой минимален, находится в равновесии.

Условия

$$(\partial F)_{v,T} = 0; \quad (\partial^2 F)_{v,T} > 0 \qquad \text{(IV, 9а)}$$

являются условиями равновесия для системы при постоянных объеме и температуре.

Все вышесказанное справедливо, если нет других видов работы, кроме работы расширения. В противном случае в выражения (IV, 9а) включается условие постоянства факторов, характеризующих другие виды работы.

§ 2. Изобарно-изотермический потенциал

Желая учесть в общей форме другие виды работы, кроме работы расширения, представим элементарную работу как сумму работы расширения и других видов работы:

$$\delta A = p\,dv + \delta A' \qquad \text{(IV, 10)}$$

где $\delta A'$ — сумма элементарных работ всех видов, кроме работы расширения. Мы назовем эту величину *элементарной полезной работой*, а величину A' — *полезной работой* *.

Из уравнений (IV, 10) и (IV, 1) получаем:

$$\delta A' \leqslant T\,dS - dU - p\,dv \qquad \text{(IV, 11)}$$

Отсюда можно найти величину A', получаемую при переходе системы из состояния 1 в состояние 2, интегрируя это уравнение в соответствующих пределах при постоянных температуре и давлении:

$$A' \leqslant T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) - p(v_2 - v_1)$$

Сгруппировав все величины, относящиеся к одному состоянию, получим:

$$A' \leqslant (U_1 - TS_1 + pv_1) - (U_2 - TS_2 + pv_2) \qquad \text{(IV, 12)}$$

Обозначим через G выражения, стоящие в скобках правой части уравнения, которые являются функциями состояния, т. е.

$$G \equiv U - TS + pv \equiv F + pv \equiv H - TS \qquad \text{(IV, 13)}$$

* Наиболее часто в химической термодинамике рассматривается работа электрического тока гальванического элемента $A' = zFE$ (E — электродвижущая сила, F — число Фарадея и z — число грамм-эквивалентов). Величина A' охватывает также работы поднятия тяжести, увеличения поверхности фазы и др.

Тогда уравнение (IV, 12) можно записать следующим образом:

$$A' \leqslant G_1 - G_2 = -\Delta G \qquad \text{(IV, 12a)}$$

Так как ΔG не зависит от пути процесса, то, при условии постоянства p и T, для равновесных процессов A' будет максимально:

$$A'_{\text{макс}} = G_1 - G_2 = -\Delta G \qquad \text{(IV, 14)}$$

где G — функция состояния, определяемая равенством (IV, 13) и называемая *изобарно-изотермическим потенциалом* (короче — *изобарным потенциалом*) или *свободной энергией при постоянном давлении**. Таким образом, максимальная полезная работа при изобарно-изотермических процессах равна убыли изобарного потенциала.

Для получения полного дифференциала функции G при переменных p и T дифференцируем уравнение (IV, 13):

$$dG = dU - T\,dS - S\,dT + p\,dv + v\,dp$$

Так как

$$dU \leqslant T\,dS - p\,dv - \delta A'$$

то

$$dG \leqslant -S\,dT + v\,dp - \delta A' \qquad \text{(IV, 15)}$$

Из этого уравнения при постоянных T и p получаем уравнение (IV, 14) в дифференциальной форме.

При отсутствии всех видов работы, кроме работы расширения ($\delta A'=0$), получаем в общем случае:

$$dG \leqslant -S\,dT + v\,dp \qquad \text{(IV, 15a)}$$

а для равновесных процессов

$$dG = -S\,dT + v\,dp \qquad \text{(IV, 15б)}$$

Частные производные функции G:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = v; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \qquad \text{(IV, 16)}$$

показывают, что изобарный потенциал увеличивается с ростом давления и уменьшается с повышением температуры.

Сохраняя знак неравенства в уравнении (IV, 15), т. е. полагая процесс теплообмена неравновесным ($T dS > \delta Q$), получаем при постоянных p и T:

$$(\partial G)_{p,T} \leqslant -\delta A' \qquad \text{(IV, 12б)}$$

* В зарубежной и советской научной и учебной литературе для функции G было также широко распространено название *термодинамический потенциал*, которое следует использовать как обозначение целого класса термодинамических функций (см. ниже стр. 115).

т. е. уравнение (IV, 12a) в дифференциальной форме. При отсутствии всех видов работы, кроме работы расширения ($\delta A'=0$):

$$(\partial G)_{p,T} \leqslant 0 \qquad \text{(IV, 17)}$$

Изобарный потенциал системы при постоянных p и T уменьшается при неравновесных процессах и остается постоянным при равновесных процессах. Очевидно, равновесное состояние системы при данных p и T соответствует минимуму изобарного потенциала. Таким образом, условием равновесия системы при постоянных p и T является:

$$(\partial G)_{p,T} = 0; \qquad (\partial^2 G)_{p,T} > 0 \qquad \text{(IV, 17a)}$$

При наличии других видов работы, кроме работы расширения, выражение (IV, 17) для условия равновесия должно быть усложнено (введение дополнительного условия — постоянства некоторых параметров, кроме p и T).

§ 3. Уравнение максимальной работы (уравнение Гиббса — Гельмгольца)

Рассмотренные свойства функций состояния F и G дают возможность установить связь между максимальной работой процесса, протекающего равновесно, и теплотой того же процесса, но протекающего неравновесно. В самом деле, подставив в уравнение (IV, 2a) значение энтропии из уравнения (IV, 8), находим:

$$A_{\text{макс}} = -T\left[\frac{\partial (F_2 - F_1)}{dT}\right]_v - (U_2 - U_1)$$

а так как по уравнению (IV, 4) $F_2 - F_1 = -A_{\text{макс}}$ и по уравнению (II, 1) $U_2 - U_1 = Q_v$, то:

$$A_{\text{макс}} = -Q_v + T\left(\frac{\partial A_{\text{макс}}}{\partial T}\right)_v \qquad \text{(IV, 18)}$$

Из этого уравнения* видно, что, зная максимальную работу (или изменение изохорного потенциала) процесса и зависимость этой величины от температуры, можно вычислить теплоту Q_v процесса (т. е. изменение внутренней энергии).

Если же известна теплота процесса, то для расчета максимальной работы необходимо интегрировать уравнение (IV, 18), причем появляется константа интегрирования, для определения которой необходимы дополнительные сведения.

* Индекс v у частной производной здесь надо понимать так, что при дифференцировании по T остаются постоянными (но разными) объемы системы v_1 и v_2, соответствующие началу и концу изотермического процесса, в течение которого совершается работа $A_{\text{макс}}$.

Уравнение (IV, 18) называется *уравнением Гиббса — Гельмгольца* или *уравнением максимальной работы*. Оно может быть записано и в форме:

$$\Delta F = \Delta U + T \frac{\partial}{\partial T} (\Delta F)_v \qquad \text{(IV, 18a)}$$

Уравнения, аналогичные уравнениям (IV, 18) и (IV, 18a), получают, исходя из уравнения (IV, 12), написанного в следующем виде:

$$A'_{\text{макс}} = H_1 - H_2 - T (S_1 - S_2)$$

Подставив значение $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ [см. уравнение (IV, 16)], получим:

$$A'_{\text{макс}} = H_1 - H_2 + T \frac{\partial}{\partial T} (G_1 - G_2)_p$$

Используя уравнения (IV, 14) и (II, 2), находим:

$$A'_{\text{макс}} = -Q_p + T\left(\frac{\partial A'_{\text{макс}}}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(IV, 19)}$$

или

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{\partial}{\partial T} (\Delta G)_p \qquad \text{(IV, 19a)}$$

Эти уравнения являются вариантами уравнения Гиббса — Гельмгольца.

Следует помнить, что $\Delta U = Q_v$ и $\Delta H = Q_p$ при условии, что в первом случае не совершается никакой работы ($A=0$), а во втором случае — совершается только работа расширения ($A'=0$). Поэтому в уравнениях (IV, 18) и (IV, 19) теплоты Q_v и Q_p относятся не к процессам, которым соответствуют работы A или A', а к процессам, протекающим между теми же начальным и конечным состояниями, но без совершения работы ($A=0$ для Q_v) или — с совершением только работы расширения ($A'=0$ для Q_p), т. е. в неравновесных условиях, которые обычно имеют место в калориметрическом опыте. Теплоты же равновесного процесса, равные $T\Delta S$, выражаются последними членами уравнений (IV, 18) и (IV, 19). Эти уравнения можно, исходя из изложенного, записать так:

$$-\Delta F = A_{\text{макс}} = -Q_{v,\ \text{неравн}} + Q_{v,\ \text{равн}} \qquad \text{(IV, 18б)}$$

$$-\Delta G = A'_{\text{макс}} = -Q_{p,\ \text{неравн}} + Q_{p,\ \text{равн}} \qquad \text{(IV, 19б)}$$

Уравнения (IV, 19) и (IV, 19a) полезно привести к виду, подготовленному для интегрирования. Для этого объединим в правой части члены уравнения (IV, 19), включающие A' и $\frac{\partial A'}{\partial T}$, и разделим обе части уравнения на T^2. Правая часть преобразованного уравнения равна производной от A'/T (т. е. T^2 является интегрирующим делителем):

$$\frac{Q_p}{T^2} = \frac{-A' + T\left(\frac{\partial A'}{\partial T}\right)_p}{T^2} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A'}{T}\right) \qquad \text{(IV, 19б)}$$

или

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2} \qquad \text{(IV, 19в)}$$

Интегрирование приводит к уравнению

$$\frac{A'}{T} = \int \frac{Q_p}{T^2}\, dT + C \qquad \text{(IV, 20)}$$

которое позволяет вычислить максимальную работу процесса, зная его теплоту, если возможно найти постоянную интегрирования C.

Уравнение, аналогичное уравнению (IV, 20), получаем из уравнения (IV, 19a):

$$\frac{\Delta G}{T} = -\int \frac{\Delta H}{T^2}\, dT + I \qquad \text{(IV, 20a)}$$

где I — постоянная интегрирования.

§ 4. Термодинамические потенциалы. Характеристические функции. Условия равновесия

Изохорно-изотермический и изобарно-изотермический потенциалы принадлежат к классу функций состояния системы, носящих название *термодинамических потенциалов*. Это — величины, которые имеют размерность энергии и стремятся к минимуму, если процессы в системе протекают в определенных условиях. Термодинамические потенциалы являются в этих условиях критериями направления процесса; минимальные значения их при тех же условиях отвечают равновесию системы и являются условиями равновесия.

Из уравнения (IV, 1), учитывая, что $\delta A = p dv$, находим:

$$dU \leqslant T\, dS - p\, dv \qquad \text{(IV, 21)}$$

При постоянных S и v

$$(\partial U)_{S,\, v} \leqslant 0 \qquad \text{(IV, 22)}$$

При всех неравновесных изохорно-изэнтропных процессах ($S = \text{const}$; $v = \text{const}$) внутренняя энергия у б ы в а е т; когда величина U

достигает минимума, система приходит в равновесие. Условие равновесия:

$$(\partial U)_{S,\,v}=0; \qquad (\partial^2 U)_{S,\,v}>0 \tag{IV, 22a}$$

Для энтальпии выражение, аналогичное уравнению (IV, 21), легко получить, дифференцируя уравнение (I, 39) и сочетая полученное выражение с уравнением (IV, 21):

$$dH=d\,(U+pv)\leqslant T\,dS+v\,dp \tag{IV, 23}$$

При постоянных S и p

$$(\partial H)_{S,\,p}\leqslant 0 \tag{IV, 24}$$

Условие равновесия:

$$(\partial H)_{S,\,p}=0; \qquad (\partial^2 H)_{S,\,p}>0 \tag{IV, 24a}$$

Внутренняя энергия, таким образом, является изохорно-изэнтропным потенциалом, а энтальпия — изобарно-изэнтропным потенциалом. Эти функции могут служить критериями равновесия при условии постоянства энтропии. Энтропию непосредственно измерять нельзя, и контроль ее постоянства при неравновесных процессах затруднителен. Поэтому функции U и H не находят широкого применения в качестве критериев направления процесса и равновесия.

Сопоставим выражения (IV, 21), (IV, 23), (IV, 7) и (IV, 15б) * для полных дифференциалов функций U, H, F и G:

$$dU=T\,dS-p\,dv$$
$$dH=T\,dS+v\,dp$$
$$dF=-S\,dT-p\,dv$$
$$dG=-S\,dT+v\,dp$$

Эти выражения образуют замкнутую группу, в которой две пары переменных — T и S (параметры, связанные с теплотой), с одной стороны, и p и v (параметры, связанные с работой), с другой стороны, — дают все возможные сочетания. В зависимости от характера изучаемого процесса может быть использована та или иная из этих функций.

Частными производными четырех функций при данном, характерном для каждой из них наборе независимых переменных являются основные параметры состояния системы: p, v, T и S. Отсюда вытекает важное свойство этих функций: через каждую из этих функций и ее производные можно

* Следует помнить, что эти выражения отражают частные случаи — система совершает только работу расширения; другие виды работ отсутствуют.

выразить в явной форме любое термодинамическое свойство системы *.

Каждая функция

$$U=f\,(S,\,v); \quad H=f\,(S,\,p); \quad F=f\,(v,\,T); \quad G=f\,(p,\,T) \tag{IV, 25}$$

дает, таким образом, полную термодинамическую характеристику системы. Поэтому указанные функции (термодинамические потенциалы) называют также *характеристическими*. Замена для данной функции указанных независимых переменных другими, вполне возможная, лишает функцию ее свойств характеристической функции. Поэтому независимые переменные в уравнениях (IV, 21), (IV, 23), (IV, 7) и (IV, 15б) называют *естественными переменными* функции. На рис. IV, 1 показана схема взаимосвязи характеристических функций и их естественных переменных.

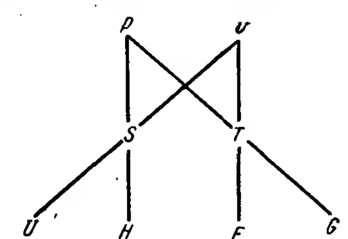


Рис. IV, 1. Схема взаимосвязи характеристических функций и их естественных переменных.

Легко видеть, что характеристическими функциями могут являться не только указанные четыре потенциала, но и параметры T, p, S и v, если, пользуясь уравнениями (IV, 25), выразить их как функции других величин, например $S=f\,(v,\,U)$; $p=f\,(S,\,H)$ и т. д. Здесь параметрами являются v, U или S, H соответственно, а S и p — характеристическими функциями.

Взяв производную функции F по объему для какой-либо фазы системы, в соответствии с уравнениями (IV, 8) получаем

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T=\left[\frac{\partial f\,(v,\,T)}{\partial v}\right]=-p=f'\,(v,\,T) \tag{IV, 26}$$

Но это уравнение есть уравнение состояния фазы, связывающее основные измеримые термодинамические свойства

* *Термодинамическим свойством* называется любое измеримое свойство макроскопической равновесной системы, которое может быть выражено как функция параметров термодинамического состояния системы. Таким свойством например, является коэффициент изотермического сжатия $\beta=-\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\frac{1}{v_0}$. Он может быть выражен через производные функции G. Действительно, по уравнению (IV, 15б) $v=\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$, следовательно

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T=\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T$$

или

$$\beta=-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T\Big/\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\,p=1}$$

фазы. Аналогичным образом уравнение состояния может быть получено из любой характеристической функции путем дифференцирования соответствующего уравнения (IV, 25). Сама характеристическая функция, как функция своих естественных переменных, представляет собой термодинамическое уравнение состояния.

Однако в общем случае уравнения (IV, 25) в интегральной форме не могут быть найдены. Частные формы этих уравнений, соответствующие более простым системам, находятся на основании опыта и молекулярно-статистических выводов, как интегралы уравнений (IV, 26).

Характеристические функции (например, термодинамические потенциалы, а также энтропия, как это ясно из сказанного выше) могут служить критериями направления процесса и равновесия. Сопоставим найденные выше выражения (IV, 22а), (IV, 24а), (IV, 9а), (IV, 17а), а также (III, 17):

$$(\partial U)_{v,S}=0; \qquad (\partial^2 U)_{v,S}>0$$
$$(\partial H)_{p,S}=0; \qquad (\partial^2 H)_{p,S}>0$$
$$(\partial F)_{v,T}=0; \qquad (\partial^2 F)_{v,T}>0$$
$$(\partial G)_{p,T}=0; \qquad (\partial^2 G)_{p,T}>0$$
$$(\partial S)_{U,v}=0; \qquad (\partial^2 S)_{U,v}<0^*$$

На основании этого сопоставления можно сформулировать *условия равновесия системы* следующим образом: в состоянии равновесия системы термодинамические потенциалы ее имеют минимальное значение при постоянстве своих естественных переменных, а энтропия имеет максимальное значение при постоянстве внутренней энергии и объема системы.

Общим свойством термодинамических потенциалов является также то, что убыль их в равновесном процессе при постоянстве естественных переменных равна максимальной полезной работе.

Так, например, заменив в уравнении

$$dH=dU+p\,dv+v\,dp$$

величину dU ее выражением:

$$dU=T\,dS-p\,dv-dA'_{\text{макс}}$$

получим:

$$dH=T\,dS+v\,dp-dA'_{\text{макс}}$$

При S, $p=\text{const}$ имеем:

$$(\partial H)_{S,p}=-dA'_{\text{макс}}; \qquad (\Delta H)_{S,p}=-A'_{\text{макс}}$$

* Как легко видеть, на основании симметрии уравнений (IV, 22а) и (IV, 24а) можно написать также:

$$(\partial S)_{H,p}=0; \qquad (\partial^2 S)_{H,p}<0$$

§ 5. Некоторые применения термодинамических потенциалов. Внутреннее давление

Термодинамические потенциалы являются важным математическим орудием термодинамических исследований. Они, в частности, могут быть использованы для вывода различных соотношений между термодинамическими параметрами системы. Рассмотрим в качестве примера вывод некоторых соотношений, с которыми уже приходилось встречаться.

Исходя из уравнения (IV, 7) и (IV, 8), составим смешанные вторые производные функции F:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v\,\partial T}\right)=-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v; \qquad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T\,\partial v}\right)=-\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T$$

Приравнивая обе вторые производные* (конечный результат не зависит от порядка последовательного дифференцирования функций), получаем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v=\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T \tag{IV, 27}$$

Это выражение аналогично выражению (III, 24) — $(\partial v/\partial T)_p = =(\partial S/\partial p)_T$, приведенному раньше (стр. 89), которое может быть получено путем перекрестного дифференцирования уравнения (IV, 16).

Так как из уравнения (III, 18) $dS=\frac{l}{T}dv+\frac{c_v}{T}dT$ следует, что $(\partial S/\partial v)_T=l/T$, то из уравнения (IV, 27) получим:

$$l=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \tag{IV, 28}$$

Это уравнение справедливо для любых систем, т. е. является общим термодинамическим уравнением, применимым во всех случаях, когда приложимы оба закона термодинамики.

Для идеальных газов $p=nRT/v$ и из уравнения (IV, 28) получаем уравнение (I, 43): $l=p$ и далее на основании уравнения (I, 19) приходим к выводу, что $(\partial V/\partial v)_T=l-p=0$, т. е. внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема. Этот результат, ранее рассмотренный (стр. 51) как следствие опыта, вытекает из второго закона термодинамики. Таким образом, уравнение Клапейрона — Менделеева является достаточным определением идеального газа.

Уравнение $h=-T\,(\partial v/\partial T)_p$ (III, 23) может быть получено таким же путем, как и аналогичное ему уравнение (IV, 28), т. е. оно также является общим термодинамическим уравнением.

* Метод приравнивания смешанных производных называется методом перекрестного дифференцирования; он применим ко всем полным дифференциалам.

Теплота, получаемая системой при постоянной температуре, может быть представлена как двучлен: $\delta Q=(l-p)dv+pdv$. Первый член правой части — прирост внутренней энергии — не есть работа, однако он представляет собой произведение величины $(l-p)$, имеющей размерность давления, на прирост объема, т. е. выражается так же, как элементарная работа δA. Поэтому произведение $(l-p)dv$ иногда называют работой против внутренних сил (сил межмолекулярного притяжения), или внутренней работой, а разность $(l-p)$ называют *внутренним давлением.*

В уравнении (IV, 28) производную $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ можно заменить ее выражениями как полученным из уравнений (I, 9), так и полученным путем сопоставления уравнений (I, 11) и (I, 13).

$$l=-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\Big/\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T=T\frac{\alpha_v v_0}{\beta v_0'} \qquad \text{(IV, 29)}$$

Здесь v_0 и v_0' при небольших давлениях достаточно близки по величине.

Уравнение (IV, 29) позволяет точно вычислить величину l и, следовательно, $(l-p)$ из опытных коэффициентов α_v и β для любых фаз. В реальных газах при обычных давлениях величина l слегка превышает величину p и внутреннее давление мало. Так, для двуокиси углерода при нормальных условиях $(l-p)=0{,}021$ *атм.* Для нормальной жидкости величина l измеряется тысячами атмосфер. Так, для *н*-пентана $l=1465$ *атм* при 20° С. В жидких металлах значение l измеряется десятками и сотнями тысяч атмосфер.

Очевидно, для жидкостей $(l-p)$ практически равно l при небольших внешних давлениях, поэтому последняя величина (которая, как мы знаем, есть теплота изотермического расширения) часто называется также внутренним давлением жидкости. Она характеризует взаимное притяжение молекул жидкости.

Приближенное значение величины l для жидкости можно получить, используя доступные опыту величины, следующим образом.

Прирост внутренней энергии $\Delta U_{исп}$ при расширении жидкости до объема насыщенного пара (процесс, эквивалентный испарению) определяется выражением

$$\Delta U_{исп}=\int_{v^\circ}^{v\approx\infty}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv=\int_{v^\circ}^{v\approx\infty}(l-p)\,dv \qquad \text{(IV, 30)}$$

Здесь v° — объем одного грамма жидкости.

Так как значение l очень быстро уменьшается с увеличением объема, то

$$(l-p)\approx l\approx\frac{\Delta U_{исп}}{v^\circ} \qquad \text{(IV, 31)}$$

Если вещество подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса, то

$$(l-p)=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v-p=T\frac{R}{v-b}-p=\frac{a}{v^2} \qquad \text{(IV, 32)}$$

Подставив это значение в уравнение (IV, 30), получим:

$$\Delta U_{исп}=\int_{v^\circ}^{\infty}\frac{a}{v^2}\,dv=\frac{a}{v^\circ} \qquad \text{(IV, 33)}$$

В этом случае уравнение (IV, 31) является точным выражением для величины l.

Внутреннее давление жидкости является важной термодинамической характеристикой и используется при построении теории жидких растворов. В табл. IV, 1 представлены величины $\frac{\Delta U_{исп}}{v^0}\approx l$ для некоторых жидкостей.

Таблица IV, 1

Внутреннее давление некоторых жидкостей

Вещество	Температура °C	$\Delta U_{исп}/v^\circ$, *атм*	$\Delta U_{исп}/v^\circ$, *кал/см³*	Вещество	Температура °C	$\Delta U_{исп}/v^\circ$, *атм*	$\Delta U_{исп}/v^\circ$, *кал/см³*
Изо-C_5H_{12}	25	1965	48,8	K	62	17530	425
$(C_2H_5)_2O$	25	2290	55,5	Cd	349	66000	1600
$SnCl_4$	25	2630	68,5	Zn	419	115000	2800
C_6H_6	25	3600	87,2	Al	658	180000	4500
$CHBr_3$	25	4230	102	Cu	1083	350000	8500
I	25	7860	190	Ni	1450	404000	9800

Теплоемкости как функции объема и давления. С помощью метода перекрестного дифференцирования можно получить в явном виде выражение теплоемкости как функции объема или давления.

Из уравнений (IV, 28) и (I, 19) получаем:

$$dU=\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v-p\right]dv+c_v\,dT \qquad \text{(IV, 34)}$$

Применим к этому уравнению перекрестное дифференцирование:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v-p\right]=\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T$$

Выполнив дифференцирование в левой части, получим:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v+T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$$

Следовательно

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \qquad \text{(IV, 35)}$$

Это уравнение отражает зависимость теплоемкости c_v от объема и имеет общее значение.

Для идеального газа

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{nR}{v}; \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0$$

и в этом случае теплоемкость c_v идеального газа не зависит от его объема (а следовательно, и от давления). Для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{nRT}{v-b} - \frac{na}{v^2}$$

откуда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{nR}{v-b}; \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0 \qquad (IV, 36)$$

и в этом случае теплоемкость c_v не зависит от объема (и давления).

§ 6. Термодинамические потенциалы идеальных и реальных газов

Внутренняя энергия моля идеального газа, зависящая только от температуры, выражается уравнением:

$$U = U_0 + \int_0^T C_v\,dT \qquad (IV, 37)$$

Энтальпия моля идеального газа:

$$H \equiv U + pV = U + RT = U_0 + \int_0^T (C_v + R)\,dT = U_0 + \int_0^T C_p\,dT \qquad (IV, 38)$$

Уравнения для энтропии идеального газа (III, 20), (III, 20а) и (III, 21) приведены выше (см. стр. 88).

Изотермические потенциалы идеальных газов, как функции давления или объема, легко находятся путем интегрирования полных дифференциалов F и G [уравнения (IV, 7) и (IV, 15б)] при постоянной температуре. Для моля идеального газа:

$$dF = -p\,dV = -\frac{RT}{V}\,dV$$

откуда

$$F = F(T) - RT\ln V \qquad (IV, 39)$$

и

$$dG = V\,dp = \frac{RT}{p}\,dp$$

откуда

$$G = G(T) + RT\ln p \qquad (IV, 40)$$

Интегрирование dF и dG проведено при постоянной температуре, поэтому константы интегрирования $F(T)$ и $G(T)$ являются функциями температуры.

При увеличении объема моля газа до очень больших величин (или уменьшении давления до очень малых величин) вторые члены уравнений (IV, 39) и (IV, 40) для функции F и G становятся сколь угодно большими отрицательными величинами. Однако величины членов $F(T)$ и $G(T)$ неизвестны, и значения F и G остаются неопределенными.

На рис. IV, 2 схематически изображены зависимости термодинамических потенциалов идеального газа от его объема.

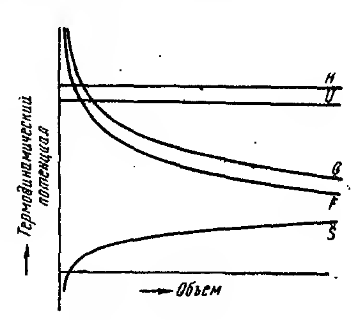


Рис. IV, 2. Зависимость термодинамических потенциалов идеального газа от объема (схема).

Уравнения для термодинамических потенциалов реального газа можно получить, используя уравнения состояния реального газа, например уравнение Ван-дер-Ваальса или другое.

Рассмотрим выражения для внутренней энергии и энтропии одного моля реального газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса.

Подставив в уравнение (IV, 34) значение $(\partial p/\partial T)_v$ из уравнения (IV, 36), получим:

$$dU = \left(\frac{RT}{V-b} - p\right)dV + C_v\,dT = \frac{a}{V^2}\,dV + C_v\,dT$$

Интегрируя, получим

$$U_2 - U_1 = -\frac{a}{V_2} + \frac{a}{V_1} + C_v(T_2 - T_1) \qquad (IV, 41)$$

при $V_1 = \infty$:

$$U - U_{V=\infty} = -\frac{a}{V} + C_v(T_2 - T_1) \qquad (IV, 41a)$$

Внутренняя энергия реального газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, меньше энергии идеального газа, занимающего тот же объем, на величину a/V. Величина $-a/V$ является энергией взаимного притяжения молекул газа, она меньше нуля. Внутреннее давление реального газа $(l - p)$ в данном случае равно a/V^2.

Подставив значение l из уравнения (IV, 28) в уравнение (III, 18), получим для полного дифференциала энтропии одного моля газа:

$$dS = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV + \frac{C_v}{T}\,dT$$

Из этого уравнения, принимая во внимание соотношение (IV, 36), получаем для моля реального газа, к которому применимо уравнение Ван-дер-Ваальса, выражение:

$$dS = \frac{R}{V-b}\,dV + \frac{C_v}{T}\,dT$$

н после интегрнрования:

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + C_v \ln T_2/T_1 \qquad (IV, 42)$$

Уравнення для функций F реального газа, подчиняющегося уравненню Ван-дер-Ваальса, может быть получено сочетанием уравнений (IV, 41) и (IV, 42). Аналогнчно можно вывести соответствующие уравнення для функцнн G.

Уравнение Ван-дер-Ваальса является неточным, применение же других, более точных уравнений состояния приводит к сложным формулам для термодинамических потенциалов чистых газов. Особенно сложно дальнейшее использование полученных формул для исследования химических равновесий в газовых смесях. К тому же уравнения состояния газовых смесей известны недостаточно.

Г. Льюис предложил формальный прием, который позволяет связать найденные опытным путем свойства реального газа (отклонения его от идеального состояния) с его термодинамическими параметрами и изучать таким путем термодинамические закономерности в реальных газовых смесях. При этом сохраняются простые формы, присущие математическим уравнениям, описывающим свойства идеальных газов. Метод этот распространяется и на растворы.

§ 7. Летучесть

По методу Льюиса вводится новая функция f. Эта функция называется *термодинамической летучестью* или *обобщенной летучестью* или, более кратко, *летучестью* (а также фугитивностью). Мы будем пользоваться термином *летучесть*.

Вид зависимости изобарного потенциала G от этой функции постулируется; для моля газа

$$G \equiv G(T) + RT \ln f \qquad (IV, 43)$$

Значения f при различных давлениях и температурах необходимо найти для каждого реального газа.

Дополнительно к тождеству (IV, 43) вводится условие, по которому величина функции f по мере уменьшения давления газа приближается к величине давления:

$$\lim f/p = 1 \quad (\text{прн } p \to 0) \qquad (IV, 44)$$

Таким образом, метод Льюиса по существу представляет математический прием, который состоит во введении новой функции f, промежуточной между параметрами состояния газа p и T, с одной стороны и изобарным потенциалом, с другой стороны.

Из тождества (IV, 43) следует, что для изотермического процесса:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \qquad (IV, 43a)$$

Таким образом, трудности вычисления ΔG для процессов с реальными газами переносятся на поиски зависимости летучести реального газа от давления и температуры.

Формулы для величины G, как и все вытекающие из них, сохраняют внешний вид уравнений для идеальных газов, в которые вместо давлений входят летучести.

Уравнение (IV, 43a) и условие (IV, 44) являются основой для вычисления летучести газа. Дифференцируя выражение (IV, 43) по давлению (T=const), получаем:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = RT\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T \qquad (IV, 45)$$

или, заменяя левую часть ее значением по уравнению (IV, 16):

$$d \ln f = \frac{V}{RT} dp$$

Интегрирование в пределах между состояниями 1 и 2 дает:

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} V\, dp \qquad (IV, 46)$$

Вычислить летучесть одного моля газа по уравнению (IV, 46) можно различными путями. Так, можно в подынтегральное выражение подставить мольный объем, выраженный как функция давления по уравнению состояния, например по уравнению Ван-дер-Ваальса.

Наиболее точный способ заключается в графическом нахождении интеграла уравнения (IV, 46). Для этого по экспериментальным значениям объема, который занимает один моль газа при разных давлениях, строят кривую зависимости V от p. Величину интеграла вычисляют, определяя площадь под соответствующей частью кривой.

Имея опытные данные для $V=f(p)$, целесообразно вычислить так называемую объемную поправку реального газа α, определяемую по уравнению:

$$V = \frac{RT}{p} - \alpha \qquad (IV, 47)$$

Подставим это значение V в уравнение (IV, 46) и интегрируем:

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{RT}{p} - \alpha\right) dp = \ln \frac{p_2}{p_1} - \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} \alpha\, dp$$

Уменьшаем нижний предел интегрирования p_1 до очень малых величин так, чтобы в соответствии с условием (IV, 44) $f_1 = p_1$.

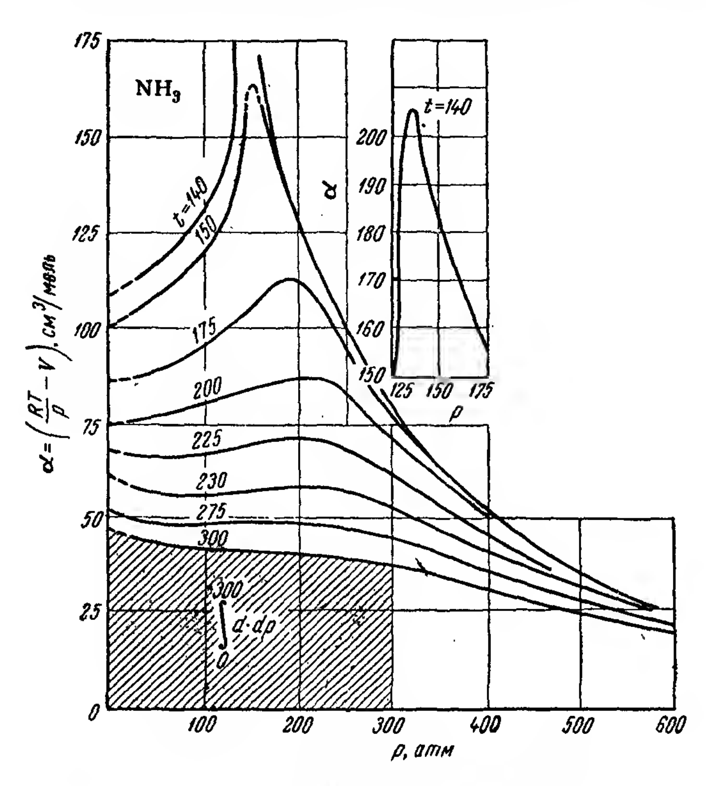


Рис. IV, 3. Зависимость объемной поправки для NH_3 от давления.

Сокращаем $\ln f_1 = \ln p_1$, затем приравниваем p_1 нулю и, опуская индекс $_2$, получаем

$$\ln f = \ln p - \frac{1}{RT}\int\limits_{p\to 0}^{p} \alpha\, dP \qquad \text{(IV, 48)}$$

или

$$\frac{f}{p} = e^{-\frac{1}{RT}\int\limits_{p\to 0}^{p} \alpha\, dp} \qquad \text{(IV, 49)}$$

Отношение f/p называют *коэффициентом активности* или *коэффициентом летучести* газа и обозначают греческой буквой γ:

$$\gamma = f/p$$

На рис. IV, 3 изображена для аммиака зависимость величины α от давления, характерная для многих реальных газов при обыч-

ной температуре. Площадь под кривой от $p=0$ соответствует величине интеграла в уравнении (IV, 48). При повышении давления функция $\alpha=\varphi(p)$ для многих газов меняет знак; интеграл также изменит знак (при значении давления большем, чем то, при котором $\alpha=0$). Поэтому, как видно из уравнения (IV, 48), летучесть многих реальных газов, будучи сначала меньше давления, при увеличении давления становится равной, а затем и больше давления. Это иллюстрирует табл. IV, 2.

Таблица IV, 2

Объемная поправка (α) и летучесть (f) окиси углерода при 0°С и разных давлениях (p)

p атм	α см³/моль	f атм	p атм	α см³/моль	f атм
1	11,0	{0,999 ≈ ≈ 1,0	400	−3,9	408,3
25	12,5	24,62	500	−7,4	547,6
50	10,6	48,60	600	−19,8	714,1
75	8,5	72,13	800	−17,6	1152,0
100	6,3	95,38	1000	−24,3	1778,0
150	2,0	141,7	1100	−14,8	2183,0
200	−2,1	189,0	1200	−25,3	2663,0
300	−9,0	298,0			

Смысл поправки α в уравнении (IV, 47) выявляется отчетливо при использовании так называемого уравнения состояния реального газа с вириальными коэффициентами. Это уравнение имеет две формы:

$$pV = RT + Bp + Cp^2 = Dp^3 + \dots$$

и

$$pV = RT + B'/V + C'/V^2 + D/V^3 + \dots$$

Здесь B, C, D ... и B', C', D' ... — *вириальные коэффициенты* второй, третий, четвертый и т. д.*. Они не зависят, естественно, от давления, но являются функциями температуры. Статистическая физика дает общие уравнения для расчета этих коэффициентов, которые отражают парные (B или B'), тройные (C или C'), четверные (D или D') и т. д. взаимодействия молекул. Конкретный расчет возможен только с использованием того или иного закона для энергии взаимодействия двух молекул в зависимости от взаимного их расстояния и ориентировки. При малых давлениях тройные и более высокого порядка взаимодействия молекул несущественны по сравнению с парными и

$$pV = RT + Bp$$

или

$$B = V - \frac{RT}{p}$$

* Первым вириальным коэффициентом для всех газов является величина RT.

Таким образом, поправка α в уравнении (IV, 47) при малых давлениях равна второму вириальному коэффициенту со знаком минус ($\alpha=-B$), т. е. постоянной для данной температуры величине.

При повышенных температурах поправка α мало изменяется в широком интервале давлений, начиная от малых величин p. Это видно на рис. IV, 3.

При небольших давлениях α постоянна. В этом случае уравнения (IV, 48) и (IV, 49) приобретают вид:

$$\ln f = \ln p - \frac{\alpha p}{RT} \qquad \text{(IV, 48a)}$$

и

$$\gamma \equiv \frac{f}{p} = e^{-\alpha p/RT} \qquad \text{(IV, 49a)}$$

При малых величинах α и малых давлениях показательная функция может быть разложена в ряд, прерываемый на втором члене:

$$\gamma = 1 - \frac{\alpha p}{RT} = \frac{p}{RT}\left(\frac{RT}{p} - \alpha\right) = \frac{pV}{RT} = \frac{p}{p_{\text{ид}}} \qquad \text{(IV, 50)}$$

Здесь $p_{\text{ид}}$ — давление, которое имел бы идеальный газ, если бы он занимал тот же объем V, который занимает реальный газ.

Уравнение (IV, 50) дает возможность приближенно вычислять летучесть при малых давлениях.

В табл. IV, 3 приведены летучести водорода, рассчитанные по уравнению (IV, 48a) и (IV, 50), а также значения α/RT.

Таблица IV, 3

Летучесть (f) водорода при 0°C и разных давлениях (p)

p, атм	$\frac{\alpha}{RT}\cdot 10^5$	f, атм по (IV, 48a)	f, атм по (IV, 50)	p, атм	$\frac{\alpha}{RT}\cdot 10^5$	f, атм по (IV, 48a)	f, атм по (IV, 50)
100	−69	107,4	106,9	600	−71	919	859
200	−69	230	228	700	−72	1152	1053
300	−70	371	363	800	−72	1413	1262
400	−71	532	517	900	−72	1707	1484
500	−71	714	678	1000	−72	2037	1720

Как видно из табл. IV,3, последние значения постоянны до давлений в несколько сот атмосфер. Поэтому значения летучести, вычисленные по уравнению (IV, 48a), являются точными в широком интервале давлений. Значения летучести, рассчитанные по уравнению (IV, 50), — приближенны, причем ошибка в значении f, связанная с разложением экспоненты в ряд, увеличивается с ростом давления.

Для приближенного вычисления летучестей реальных газов можно воспользоваться методом расчета, основанным на *принципе*

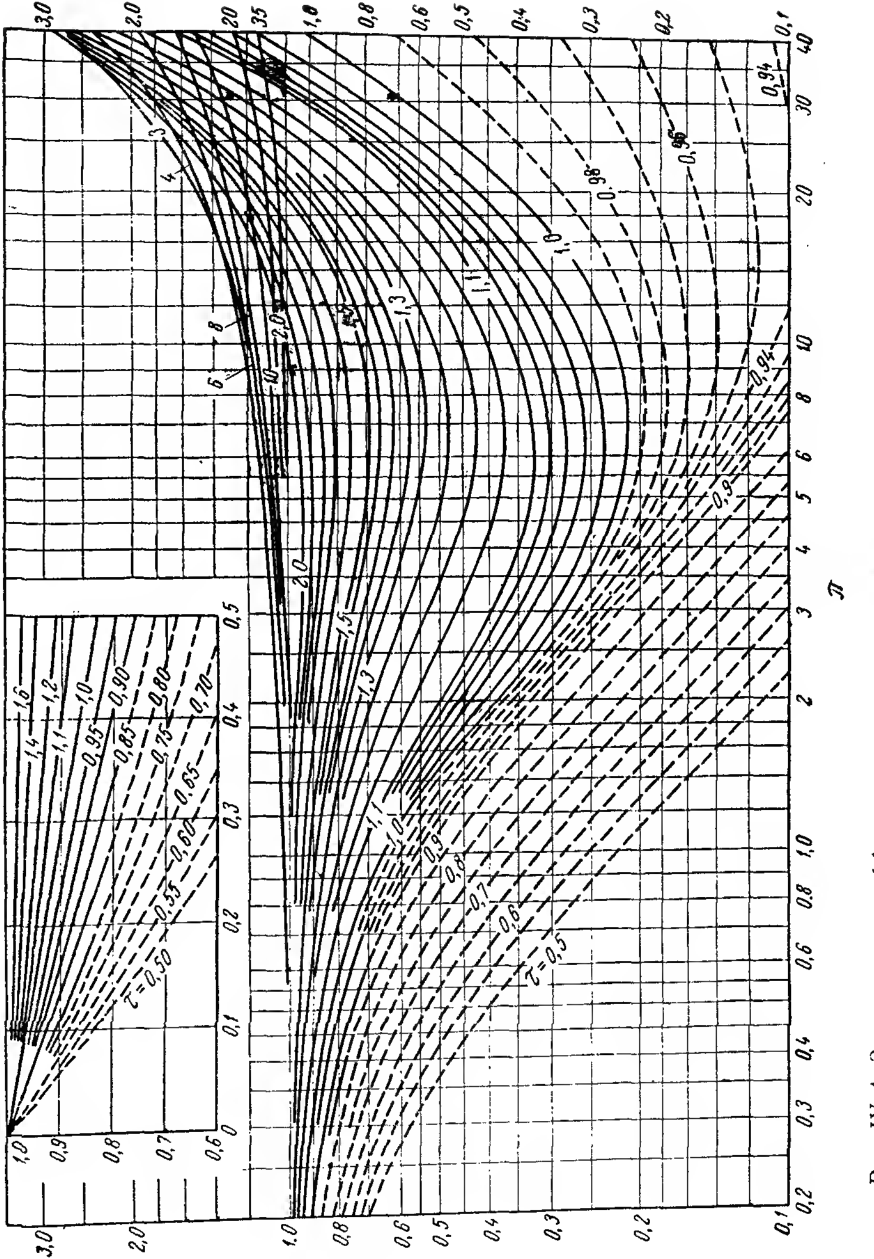


Рис. IV, 4. Зависимость коэффициента активности газов от приведенных давления и температуры.

соответственных состояний. Согласно этому принципу, ряд одинаковых свойств, в том числе и коэффициент активности различных реальных газов, оказываются равными при одинаковых значениях приведенной температуры и приведенного давления *.

Иначе говоря, коэффициент активности газа есть универсальная функция приведенных давлений π и температуры τ:

$$\gamma \equiv \frac{f}{p} = \varphi(\pi, \tau) \qquad \text{(IV, 51)}$$

Эта закономерность является приближенной.

На рис. IV, 4 показан график зависимости γ от π. Каждая кривая является изотермой, которой отвечает определенная величина τ.

Пользуясь этим графиком, легко найти летучесть какого-либо газа. Вычислим, например, летучесть аммиака при 450° С и 300 *атм* (для аммиака $p_{кр}=11{,}6$ *атм*; $T_{кр}=406°$ К).

Приведенные величины, соответствующие 450° С и 300 *атм*, равны:

$$\pi = \frac{p}{p_{кр}} = \frac{300}{111{,}6} = 2{,}69$$

$$\tau = \frac{T}{T_{кр}} = \frac{450+273}{406} = 1{,}78$$

Отыскав на диаграмме (рис. IV, 4) изотерму $\tau=1{,}78$ (несколько ниже $\tau=1{,}80$), отсчитываем значение коэффициента активности аммиака при $\pi=2{,}69$, получаем $\gamma_{NH_3}=0{,}91$. Следовательно, летучесть аммиака:

$$f = \gamma p = 0{,}91 \cdot 300 = 273 \ атм$$

§ 8. Фазовые переходы. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса

В системе, состоящей из нескольких фаз чистого вещества, находящихся в равновесии, возможны переходы вещества из одной фазы в другую. Такие переходы называются *фазовыми переходами* или превращениями агрегатных состояний.

Рассмотрим равновесный переход одного моля вещества из одной фазы (1) в другую (2), совершающийся при постоянных давлении и температуре. Соответствующее изменение внутренней энергии системы равно (производится только работа расширения)

$$U_2 - U_1 = T(S_2 - S_1) - p(V_2 - V_1)$$

откуда

$$U_2 - TS_2 + pV_2 = U_1 - TS_1 + pV_1$$

но суммы, стоящие в обеих частях равенства, по определению равны изобарным потенциалам (G_1 и G_2) моля вещества в фазах 1 и 2. Следовательно

$$G_2 = G_1 \qquad \text{(IV, 52)}$$

* Приведенной температурой и приведенным давлением называются соответственно отношения $\tau=T/T_{кр}$ и $\pi=p/p_{кр}$, где $T_{кр}$ и $p_{кр}$ — критические температура и давление.

т. е. изобарные потенциалы единицы массы чистого вещества в двух фазах, находящихся в равновесии, равны между собой *.

Напишем уравнения (IV, 15б) полных дифференциалов для изобарных потенциалов одного моля чистого вещества в двух равновесных фазах 1 и 2:

$$\left.\begin{aligned} dG_1 &= V_1\,dp - S_1\,dT \\ dG_2 &= V_2\,dp - S_2\,dT \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IV, 53)}$$

Вычитая верхнее уравнение из нижнего, получим:

$$dG_2 - dG_1 = (V_2 - V_1)\,dp - (S_2 - S_1)\,dT$$

Изменения p и T здесь были не независимыми, а такими, при которых сохранялось равновесие между фазами 1 и 2. Таким образом, между p и T сохранялась функциональная связь, соответствующая фазовому равновесию. Поэтому, если $G_1=G_2$ (равновесие при давлении p и температуре T), то $G_1+dG_1=G_2+dG_2$ (равновесие при давлении $p+dp$ и температуре $T+dT$), т. е. $dG_1=dG_2$ или $dG_2-dG_1=0$. Следовательно

$$(V_2 - V_1)\,dp - (S_2 - S_1)\,dT = 0$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} \qquad \text{(IV, 54)}$$

Взаимное превращение фаз рассматривалось здесь как равновесное и изотермическое, поэтому:

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} = \frac{\lambda}{T} \qquad \text{(IV, 55)}$$

Здесь λ — теплота фазового превращения, поглощаемая при переходе моля вещества из фазы 1 в фазу 2; $V_2 - V_1$ — разность мольных объемов двух фаз.

Из уравнений (IV, 54) и (IV, 55) получим:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_2 - V_1)}$$

или

$$\lambda = T\frac{dp}{dT}(V_2 - V_1) \qquad \text{(IV, 56)}$$

* Очевидно, что изохорные потенциалы двух равновесных фаз не равны между собой, и разность их равна максимальной работе процесса перехода:

$$F_2 - F_1 = -A_{макс} = -p(v_2 - v_1)$$

Можно отнести все величины к одному грамму вещества, при этом

$$L = T\frac{dp}{dT}(v_2 - v_1) \qquad \text{(IV, 56a)}$$

где $L = \lambda/M$ и $(V_2 - V_1) = (v_2 - v_1)M$; M — молекулярный вес *.

Уравнение IV, 56 [или (IV, 56a)] называется *уравнением Клапейрона — Клаузиуса* и является общим термодинамическим уравнением, приложимым ко всем фазовым переходам чистых веществ, т. е. к превращениям агрегатных состояний.

При превращении одной фазы в другую удельные (интенсивные) свойства вещества (удельный или мольный объем, внутренняя энергия и энтропия одного грамма или одного моля) изменяются скачкообразно. Однако отсюда не следует, что внутренняя энергия всей двухфазной системы не является в этом случае непрерывной функцией ее состояния. В самом деле, система, состоявшая в начале процесса, например, из некоторого количества льда при 0° С и 1 *атм*, при постоянном давлении и подведении теплоты превращается в двухфазную систему лед — жидкая вода, в которой по мере поглощения теплоты масса льда постепенно и непрерывно убывает, а масса воды растет. Поэтому так же постепенно и непрерывно изменяются экстенсивные свойства системы в целом (внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и др.).

§ 9. Фазовые переходы первого рода. Плавление. Испарение

Фазовые переходы, характеризующиеся равенством изобарных потенциалов двух сосуществующих в равновесии фаз и скачкообразным изменением энтропии и объема при переходе вещества из одной фазы в другую, называются *фазовыми переходами первого рода*. К ним относятся агрегатные превращения — плавление, испарение, возгонка и др.

Из фазовых переходов первого рода рассмотрим плавление и испарение, представляющие более общий интерес, чем другие процессы.

Плавление. Теплота плавления — перехода твердой фазы в жидкую — всегда положительна. Объем (мольный, удельный) жидкой фазы ($v_ж = v_2$) в общем случае может быть больше или меньше объема того же количества твердой фазы ($v_т = v_1$). Отсюда в соответствии с уравнением (IV, 56) вытекает, что величина dp/dT или обратная ей величина dT/dp, характеризующая изменение температуры с увеличением давления **, может быть положительной или

* Величины λ и L, являющиеся изотермическими теплотами, легко связать с калорическим коэффициентом l, который равен теплоте, поглощаемой при расширении системы на единицу объема. Очевидно, теплота L расширения 1 *г* вещества при фазовом превращении равна $L = l(v_2 - v_1)$. Подставив в это равенство значение l по уравнению (IV, 28a), приходим к уравнению (IV, 56a).

** Величина $\partial T/dp$ — наклон кривой $T = f(p)$ в точке плавления. Эта величина в свою очередь является функцией давления, но изменяется незначительно при достаточно большом увеличении давления.

отрицательной. Это значит, что температура плавления может повышаться или снижаться с увеличением давления.

Так, для бензола ($t_{пл} = 5{,}4°$; $L = 30{,}6$ *кал/г* $= 30{,}6 \cdot 41{,}29 = 1263$ *см³·атм/г*; $v_ж = 1{,}119$ *см³/г*; $v_т = 1{,}106$ *см³/г*) получаем по уравнению (IV, 56):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{пл}}{T(v_2 - v_1)} = \frac{1263}{278{,}6 \cdot 0{,}013} = 349 \text{ атм/град}$$

Обратная величина $dT/dp = 0{,}00285$ *град/атм*. Таким образом, с ростом давления вблизи точки плавления температура плавления бензола повышается.

Величина dT/dp положительна для огромного большинства веществ. Она имеет отрицательное значение лишь для воды, висмута и немногих других веществ, для которых плотность жидкости при температуре плавления б о л ь ш е плотности твердой фазы и $(v_ж - v_т) < 0$.

Испарение. Теплота испарения — перехода жидкой фазы в газообразную, так же как и теплота плавления, положительна. В этом случае всегда объем (удельный, мольный) газа больше соответствующего объема жидкости, т. е. в уравнении (IV, 56) всегда $v_2 > v_1$. Поэтому dp/dT, а значит, и dT/dp также всегда положительны. Следовательно, температура испарения всегда повышается с ростом давления.

Давление насыщенного пара жидкости можно сравнительно легко и точно измерить в широком интервале температур; значительно труднее измерить теплоту испарения. Поэтому последнюю обычно вычисляют по значению dp/dT, которое находят, определив наклон касательной к опытной кривой $p = f(T)$ при заданной температуре. Возможно заменить $dp/dT \approx \Delta p/\Delta T$, причем интервал ΔT должен быть небольшим, так как наклон кривой $p = f(T)$ и величина $L_{исп}$ сильно изменяются с изменением температуры.

При температурах, далеких от критической, плотность насыщенного пара во много раз меньше плотности жидкости, а обратная величина — мольный (удельный) объем пара во много раз больше мольного (удельного) объема жидкости. Поэтому значением $V_1 = V_ж$ в уравнении (IV, 56) можно пренебречь, и оно примет вид:

$$\lambda = T\frac{dp}{dT}V_г \qquad \text{(IV, 56б)}$$

Если, вдали от критической температуры, насыщенный пар можно считать идеальным газом, тогда $V_г = RT/p$, и из уравнения (IV, 56б) получим *:

$$\lambda = RT^2\frac{dp}{dT}\cdot\frac{1}{p} = RT^2\frac{d\ln p}{dT} \qquad \text{(IV, 57)}$$

* Все сказанное выше относительно испарения действительно и для процесса возгонки.

Расчеты теплот испарения (возгонки) по уравнению (IV, 57) являются приближенными. Это можно показать на примере расчета теплоты испарения этилового спирта.

Давление насыщенного пара спирта при 19,5° С равно 42,64 *мм рт. ст.*, при 20,5° С — 44,96 *мм рт. ст.*

Плотность жидкого спирта при 20° С=0,7894 *г/см*³; плотность насыщенного пара 0,000111 *г/см*³. Обратные плотностям величины (удельные объемы) соответственно равны 1,27 и 9010 *см*³*/г*.

Находим *

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{44{,}96 - 42{,}64}{760 \cdot 1} = 0{,}00306 \text{ атм/град}$$

Подставив соответствующие величины в уравнение (IV, 56а) и вводя множитель 0, 0242 (для перевода *см*³ · *атм* в *кал*), находим:

$$L = 293{,}2 \cdot 0{,}00306\,(9010 - 1{,}27)\,0{,}0242 = 195{,}7 \text{ кал/г}$$

Вычислив теплоту испарения спирта по уравнению (IV, 57) и учитывая, что при 20° С давление насыщенного пара равно 43,8 *мм рт. ст.*, получим:

$$\lambda = 1{,}987\,(293{,}2)^2 \cdot \frac{0{,}00306}{43{,}8} \cdot 760 = 9064 \text{ кал/моль}$$

откуда $L = \lambda/M = 196{,}8$ *кал/г*. Это значение несколько больше значения, рассчитанного по более точному уравнению (IV, 56а).

Теплота испарения жидкостей изменяется с температурой, не сильно убывая при средних температурах и очень сильно — вблизи критической температуры, при которой $\lambda = 0$. Например, для H_2O:

t°C	0	20	50	100	200	300	350	370	374
$\frac{\lambda}{M} = L$, *кал/г* . .	594,7	584,1	567,9	539,1	463,4	335,1	213,0	107,0	35,3

Теплоты испарения различных жидкостей закономерно связаны с их нормальными температурами кипения. *По правилу Трутона* (1884) мольные энтропии испарения различных жидкостей в нормальных точках кипения одинаковы:

$$\Delta S_{исп} = \frac{\lambda_{исп}}{T_{кип}} \approx 20 - 22 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)} \qquad \text{(IV, 58)}$$

Это правило не выполняется в отношении многих веществ (см. табл. IV, 4), например для ассоциированных жидкостей (вода, аммиак, спирты). Правило Трутона приближенно выполняется для углеводородов и их производных, эфиров и других классов неполярных веществ.

* В данном случае заменить отношение dp/dT отношением $\Delta p/\Delta T$ возможно, так как разность температур мала ($\Delta T = 1$° С).

Таблица IV, 4

Энтропии испарения некоторых жидкостей в точках кипения

Вещество	$T_{кип}$ °К	λ *кал/моль*	$\Delta S_{исп}$ *кал/(моль · град)*
Гелий	4,2	22	5,2
Водород	20,4	216	10,6
Окись углерода . . .	81,6	1414	17,3
Азот	77,3	1362	18,0
Кислород	90,1	1630	18,0
Натрий	1155	23300	20,2
Сероуглерод	319	6490	20,4
Этиловый эфир . . .	307	6466	21,1
Бензол	353	7497	21,2
Пропилацетат . . .	375	8310	22,2
Ртуть	630	14200	22,6
Цинк	1180	27730	23,5
Хлористый калий . .	1690	40500	24,0
Вода	373	9700	26,0
Этиловый спирт . .	351	9448	26,9

Правило Гильдебранда (1915), аналогичное правилу Трутона, выполняется более точно. По этому правилу энтропии испарения жидкостей равны между собой при температурах, для которых мольные объемы насыщенного пара одинаковы. При этом $\Delta S_{исп}$ равно 20—22 *кал/(моль · град)* при $V_г = 49{,}5$ *л/моль*.

§ 10*. Фазовые переходы второго рода

Кроме фазовых переходов первого рода, существуют также фазовые переходы второго рода. Для них характерно не только равенство изобарных потенциалов, но и равенство энтропии и объемов сосуществующих в равновесии фаз, т. е. отсутствие теплового эффекта процесса и изменения объема при температуре превращения:

$$\Delta G = 0; \quad \Delta V = 0; \quad \Delta S = 0$$

Вторые производные изобарного потенциала при фазовых переходах второго рода изменяются скачкообразно (как и при переходах первого рода):

$$\left[\frac{\partial^2 (\Delta G)}{\partial T^2}\right]_p = -\left[\frac{\partial (\Delta S)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta C_p}{T} \neq 0$$

$$\left[\frac{\partial^2 (\Delta G)}{\partial p^2}\right]_T = \left[\frac{\partial (\Delta V)}{\partial p}\right]_T = \Delta (\alpha_v)\, V_0 \neq 0$$

Рис. IV, 5, на котором представлена зависимость теплоемкости жидкого гелия от температуры вблизи абсолютного нуля (Кезом и Клузиус, 1932), показывает такое скачкообразное изменение теплоемкости, происходящее при превращении двух модификаций жидкого гелия при 2,2° К (это превращение относится к переходам второго рода) *.

* Кривая на рис. IV, 5 напоминает греческую букву λ, поэтому точка превращения $He_{II} \rightleftarrows He_I$ часто называется λ-точкой, а само превращение — λ-превращением.

Как видно из рис. IV, 5, в некотором интервале температур вещество поглощает значительно большее количество теплоты, чем то, которое соответствовало бы кривой теплоемкости при отсутствии пика. Эта дополнительная теплота связана с превращением второго рода, но она поглощается в некотором интервале температур и вызывает аномальное увеличение теплоемкости в этом интервале. При температуре максимума кривой теплота не поглощается.

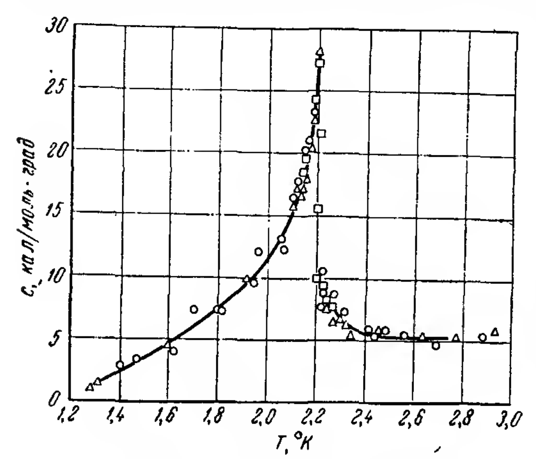


Рис. IV, 5. Зависимость теплоемкости жидкого He от температуры (Кезом и Клезиус).

К фазовым переходам второго рода относятся многие превращения, весьма различные по природе фаз и характеру явления. К ним, например, относятся превращения ферромагнитных тел при температуре, называемой точкой Кюри, выше которой тела теряют ферромагнитные свойства; превращение обычных металлов в сверхпроводники при низких температурах, процессы распада и образования интерметаллических соединений в твердых металлических растворах и др.

Примером процессов, которые протекают в кристаллических телах и могут быть отнесены к фазовым переходам второго рода, являются процессы в кристаллическом пентагидрате сернокислой меди, отраженные на кривой теплоемкости этой соли. На рис. IV, 6 изображена зависимость теплоемкости $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (при давлении 692 *мм рт. ст.*) от температуры. На кривой обнаруживаются три особые точки — острые максимумы. Можно считать, что при соответствующих температурах получают свободу вращения молекулы кристаллизационной воды — сначала две из пяти, затем другие две и, наконец, последняя. Действительно, в кристаллической решетке $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ молекулы кристаллизационной воды занимают три различных геометрических положения, неравноценных и в энергетическом отношении. При температурах 96—145° С и указанном давлении пятиводный гидрат теряет кристаллизационную воду также в три этапа с переходом в низшие гидраты и безводную соль.

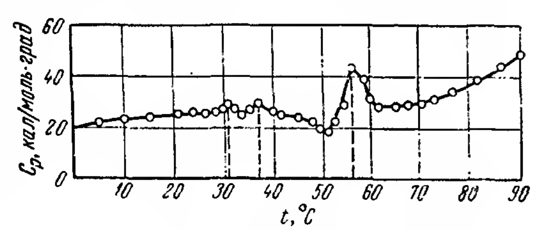


Рис. IV, 6. Зависимость теплоемкости $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ от температуры.

§ 11. Зависимость давления насыщенного пара от температуры

Давление насыщенного пара жидкости резко увеличивается с повышением температуры. Это видно из рис. IV, 7, на котором изображены кривые давления пара некоторых жидкостей, начинающиеся в точках плавления и оканчивающиеся в критических точках.

Функциональная зависимость давления насыщенного пара жидкости от температуры может быть выражена уравнением (IV, 56), а вдали от критической температуры уравнением (IV, 57).

Считая теплоту испарения (возгонки) постоянной в небольшом интервале температур, можно интегрировать уравнение (IV, 57)

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\lambda}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{\lambda (T_2 - T_1)}{R T_1 T_2} \quad \text{(IV, 59)}$$

Подставив числовое значение R и переходя к десятичным логарифмам, получим:

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\lambda}{4{,}575} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad \text{(IV, 59a)}$$

Представив уравнения (IV, 59) и (IV, 59a) в виде неопределенного интеграла, получим:

$$\ln p = -\frac{\lambda}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad \text{(IV, 60)}$$

и

$$\lg p = -\frac{\lambda}{4{,}575} \cdot \frac{1}{T} + \frac{C}{2{,}303} = \frac{A}{T} + B \quad \text{(IV, 60a)}$$

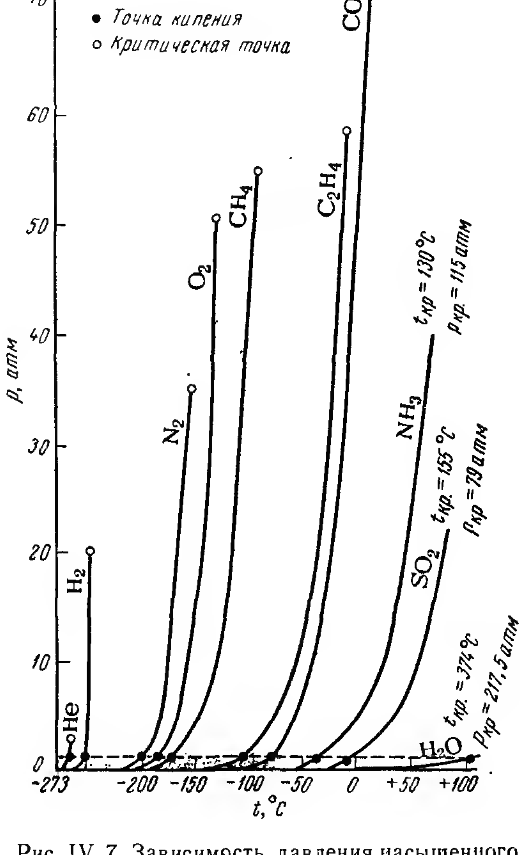


Рис. IV, 7. Зависимость давления насыщенного пара некоторых жидкостей от температуры.

В соответствии с этими уравнениями зависимость давления насыщенного пара жидкости (или кристаллического вещества) от температуры может быть выражена прямой линией в координатах $\lg p - \frac{1}{T}$ (в этом случае тангенс наклона прямой равен $\frac{\lambda}{4{,}575}$, откуда легко находится $\lambda = \text{const}$). Такая зависимость имеет место лишь в некотором интервале температур, далеких от критической.

На рис. IV, 8 изображены давления насыщенного пара некоторых жидкостей в координатах $\lg p - 1/T$, удовлетворительно укладывающиеся на прямые линии в интервале 0—100° С.

Однако уравнение (IV, 60) не охватывает зависимости давления насыщенного пара от температуры во всем интервале температур — от температуры плавления до критической. С одной стороны, теплота испарения зависит от температур, и интегрирование

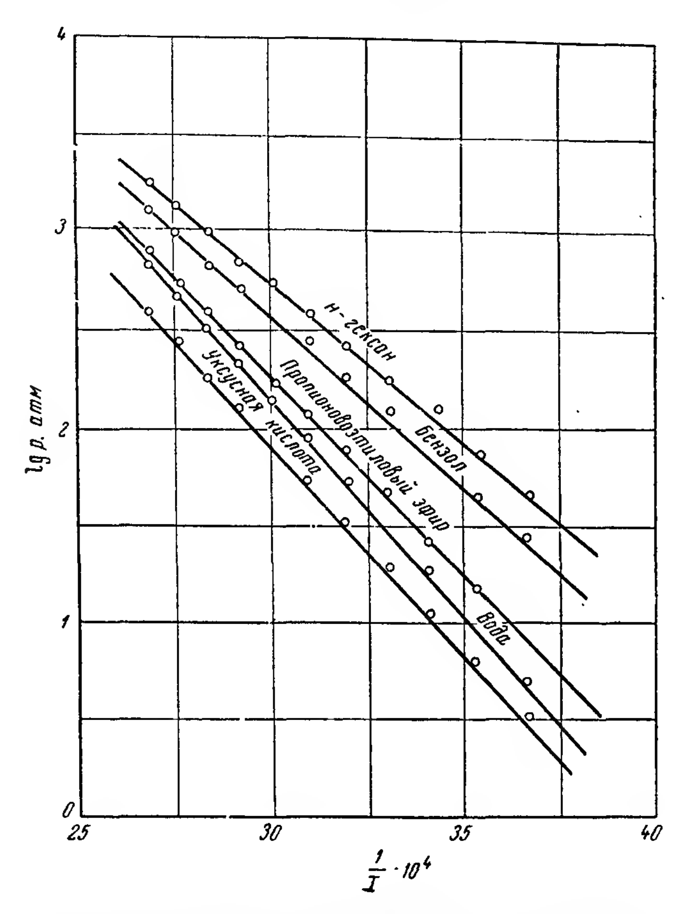


Рис. IV, 8. Зависимость логарифма давления насыщенного пара некоторых жидкостей от обратной температуры.

должно производиться с учетом этой зависимости. С другой стороны, насыщенный пар при высоких температурах нельзя считать идеальным газом. Поэтому уравнение, охватывающее зависимость $p = f(T)$ в широком интервале температур, неизбежно становится эмпирическим.

Такое уравнение может быть получено путем применения уравнения Кирхгоффа (стр. 68) к процессу парообразования.

По закону Кирхгоффа

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_{\text{нас. пар}} - C_{\text{ж}} \approx \Delta C_p \tag{IV, 61}$$

где $C_{\text{нас. пар}}$ — теплоемкость насыщенного пара; эта величина может быть заменена на C_p (при высоких давлениях такая замена является грубым допущением).

Интеграл выражения (IV, 61) записывается в общем виде:

$$\lambda = \lambda_0 + \int_0^T \Delta C_p \, dT \tag{IV, 62}$$

где λ_0 — постоянная величина, получаемая экстраполяцией кривой $\lambda = f(T)$ до 0° K.

Подставив это выражение в уравнение (IV, 57), находим:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda_0 + \int_0^T \Delta C_p \, dT}{RT^2}$$

откуда

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{1}{R} \int \frac{\int_0^T \Delta C_p \, dT}{T^2} \, dT + j \tag{IV, 63}$$

здесь j — постоянная интегрирования.

В зависимости от точности используемых данных по теплоемкостям, константы λ_0 и j могут принимать различные значения, подбираемые так, чтобы уравнение (IV, 63) удовлетворяло опыту. Если ΔC_p известно точно и в широком интервале температур (что выполняется редко), то j определяется однозначно и называется *истинной химической константой* (или *истинной химической постоянной*).

Эта величина связана с газовой энтропийной константой S_0 (см. стр. 88) уравнением:

$$j = \frac{S_0 - C_{p,0}}{R} \tag{IV, 64}$$

Уравнение (IV, 63) часто заменяется менее точными уравнениями, например уравнением Нернста:

$$\lg p = -\frac{\lambda_0}{4{,}575} + 1{,}75 \lg T - \frac{\varepsilon}{4{,}575} T + i \tag{IV, 65}$$

где величины λ_0, ε и i подбираются эмпирически; величина i называется *условной химической константой*. Эта величина для многих веществ с двух- и многоатомными молекулами близка к трем (если давление выражено в атмосферах).

Кривые давления насыщенного пара можно экстраполировать к высоким давлениям и температурам *методами сравнительного расчета*. Эти методы основаны на подобии кривых, выражающих зависимость давления пара жидкостей (особенно близких по химическим свойствам и температурам кипения) от температуры.

Остановимся на *методе Киреева*, основанном на применении уравнения Клапейрона — Клаузиуса к двум жидкостям, для одной из которых известна зависимость давления насыщенного пара от температуры.

Напишем уравнения (IV, 57) для двух жидкостей (1 и 2), находящихся при одной температуре:

$$\frac{d\ln p_1}{dT}=\frac{\lambda_1}{RT^2}$$

$$\frac{d\ln p_2}{dT}=\frac{\lambda_2}{RT^2}$$

Разделив нижнее уравнение на верхнее, получим при любой температуре, одинаковой для двух жидкостей:

$$\frac{d\ln p_2}{d\ln p_1}=\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \qquad \text{(IV, 66)}$$

Считая отношение λ_2/λ_1 постоянным * и интегрируя уравнение (IV, 66), получим

$$\ln p_2=\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\ln p_1+c=A\ln p_1+c \qquad \text{(IV, 67)}$$

(где $A=\lambda_2/\lambda_1$), т. е. линейную связь между величинами логарифмов давлений насыщенного пара двух жидкостей при равных температурах.

Выбрав за стандартную одну из жидкостей (например, воду), давление пара которой хорошо изучено, и измерив два значения давления пара p_2 изучаемой жидкости, можно построить прямую, изображающую уравнение (IV, 67), и найти величины p_2 для любых температур в некотором интервале.

На рис. IV, 9 изображены в логарифмической шкале давления пара некоторых жидкостей как функции давления водяного пара при той же температуре. (Вверху дана шкала температур, позволяющая делать отсчеты для округленных значений температуры.)

Линейная зависимость сохраняется в ряде случаев до давлений в несколько атмосфер. При высоких температурах неточность уравнения (IV, 67) возрастает в связи с резким уменьшением величин λ_2 и λ_1 и возрастанием отклонения пара от идеальных законов.

Лучшие результаты при высоких температурах вплоть до критической могут быть получены при сравнении давлений насыщенного пара двух жидкостей не при равных температурах, а при равных приведенных температурах: $\tau_1=\tau_2=\tau$. При этом $T_1=\tau T_{1,\,кр}$, а $T_2=\tau T_{2,\,кр}$; $dT_1=T_{1,\,кр}\,d\tau$; $dT_2=T_{2,\,кр}\,d\tau$, и уравнения (IV, 57) для двух жидкостей можно записать так:

$$\frac{d\ln p_1}{T_{1,\,кр}\,d\tau}=\frac{\lambda_1}{R\tau^2T_{1,\,кр}^2}$$

$$\frac{d\ln p_2}{T_{2,\,кр}\,d\tau}=\frac{\lambda_2}{R\tau^2T_{2,\,кр}^2}$$

* Это допущение является приближенным. Следует, однако, отметить, что отношение λ_2/λ_1 изменяется с температурой значительно меньше, чем сами величины λ_1 и λ_2, так как обе эти величины изменяются с температурой в одном направлении.

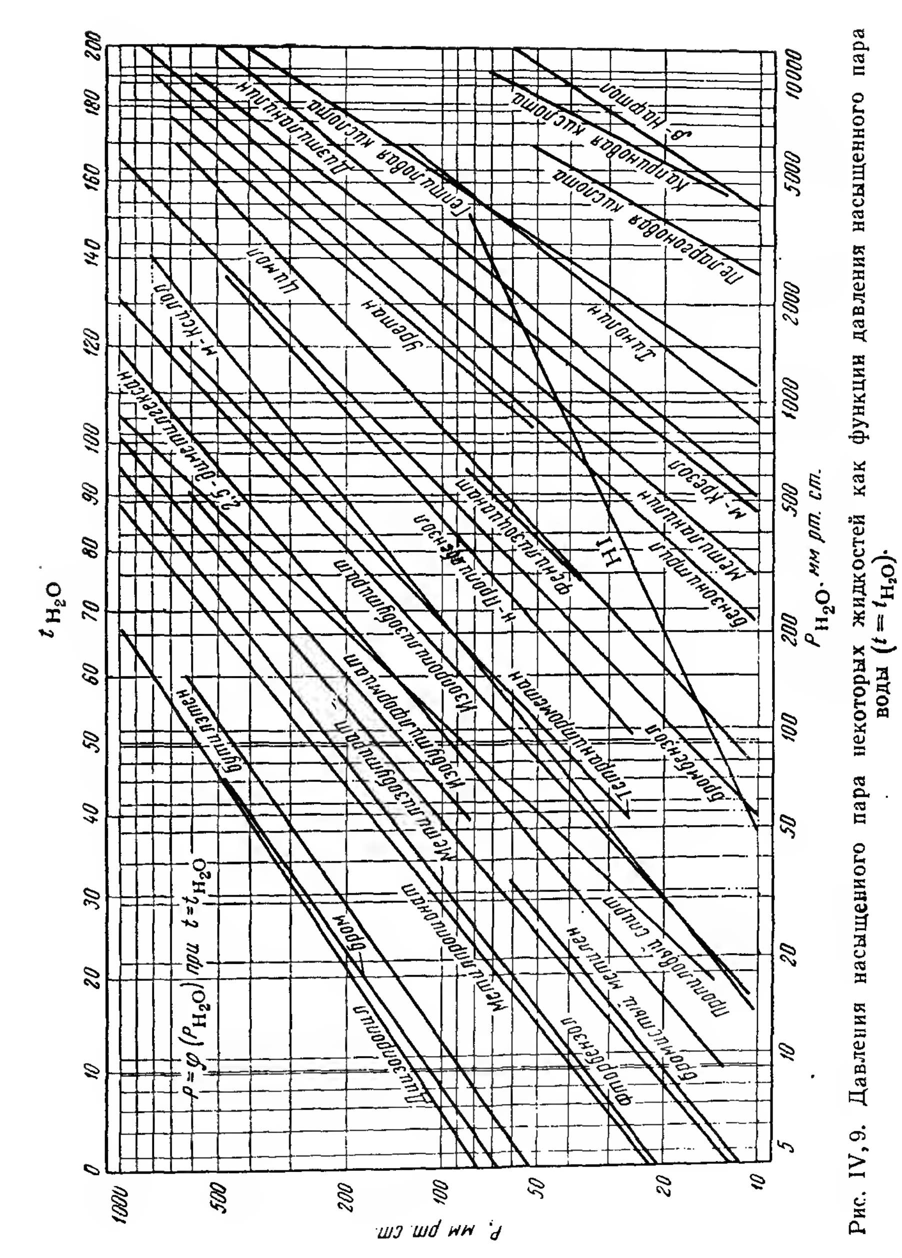


Рис. IV, 9. Давления насыщенного пара некоторых жидкостей как функции давления насыщенного пара воды ($t=t_{H_2O}$).

При делении получим:

$$\frac{d \ln p_2}{d \ln p_1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \cdot \frac{T_{1,\ кр}}{T_{2,\ кр}} \qquad (IV, 68)$$

Отношение λ_2/λ_1 в данном уравнении более постоянно, чем в уравнении (IV, 66), так как обе жидкости находятся в соответственных состояниях. Интегрируя уравнение (IV, 68), получим:

$$\ln p_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \cdot \frac{T_{1,\ кр}}{T_{2,\ кр}} \ln p_1 + c' = A' \ln p_1 + c' \qquad (IV, 69)$$

Это уравнение хорошо согласуется с опытом для многих пар жидкостей при температурах вплоть до критической (см. рис. IV, 10, кружками на прямых показаны опытные значения давлений насыщенных паров жидкостей).

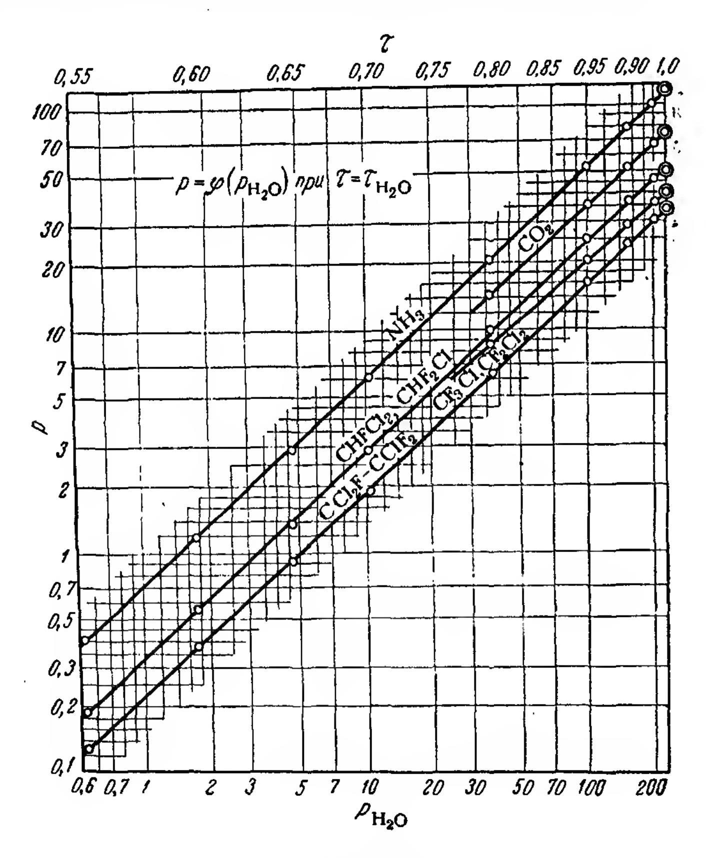


Рис. IV, 10. Давления насыщенного пара некоторых жидкостей как функции давления насыщенного пара воды ($\tau = \tau_{H_2O}$).

§ 12*. Влияние посторонних газов на давление насыщенного пара

Закономерности, изложенные в предыдущем параграфе, относятся к давлению насыщенного пара, находящегося в равновесии с чистой жидкостью (твердым телом) в отсутствие посторонних газов. Введение в систему постороннего газа изменяет давление насыщенного пара при неизменной температуре. Это изменение происходит даже в том случае, когда посторонний газ не растворяется в конденсированной фазе. Оно проявляется при высоких давлениях, при которых закон Дальтона неприменим к газовым смесям.

Изменение давления насыщенного пара в присутствии постороннего газа происходит вследствие молекулярного взаимодействия последнего с паром и вследствие влияния общего давления на свойства конденсированной фазы.

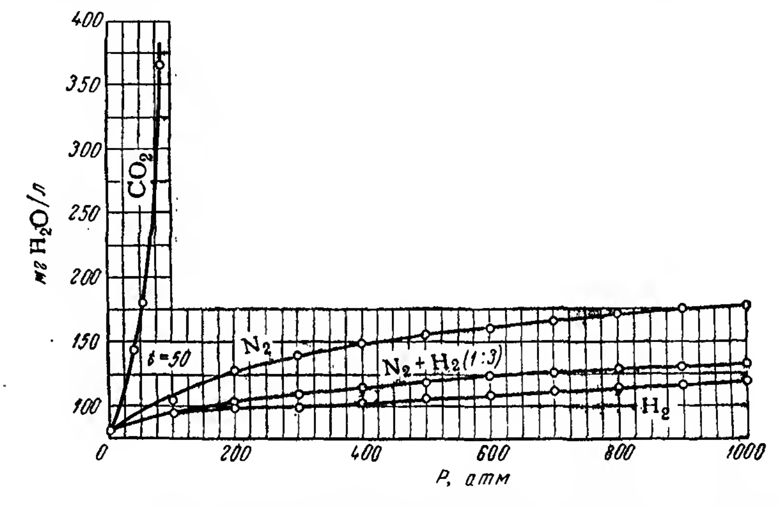


Рис. IV, 11. Зависимость концентрации насыщенного пара H_2O в сжатых газах от общего давления.

Рассмотрим здесь только роль второго фактора.

Создадим при постоянной температуре дополнительное давление dP на конденсированную фазу с помощью индифферентного газа и предположим, что взаимодействия между этим газом и паром не происходит. Изобарный потенциал конденсированной фазы возрастает, и для сохранения равновесия изобарный потенциал пара должен возрасти на ту же величину: $dG_{пар} = dG_{конд}$. Согласно уравнению (IV, 156) при постоянной температуре получаем:

$$dG_{конд} = V_ж dP = dG_{пар} = V_г\, dp \qquad (IV, 70)$$

Здесь $V_ж$ и $V_г$ — мольные объемы конденсированной фазы и насыщенного пара; dp — прирост давления насыщенного пара.

При небольших давлениях пара p в уравнение (IV, 70) можно подставить $V_г = \frac{RT}{p}$, тогда

$$dp = \frac{V_ж}{V_г} dP = \frac{V_ж p}{RT} dP$$

или

$$d \ln p = \frac{V_ж}{RT} dP \qquad (IV, 71)$$

Положим, что объем конденсированной фазы $V_ж$ не зависит от давления. Тогда интегрирование уравнения (IV, 71) в пределах от p_0 (давление насыщенного пара в отсутствие индифферентного газа) до значительного суммарного давления P дает:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{V_ж}{RT}(P - p_0) \qquad \text{(IV, 72)}$$

Уравнение (IV, 72) не отражает влияния природы газа, вводимого в систему, на давление насыщенного пара, так как при выводе этого уравнения допущено, что взаимодействие между газом и паром отсутствует. В действительности такое взаимодействие, как указывалось выше, происходит (можно говорить о растворимости пара в газе). Это взаимодействие различно для разных газов. Поэтому зависимость давления насыщенного пара от общего давления зависит от природы газа, с помощью которого создается давление P. Это видно из рис. IV, 11, на котором изображена зависимость концентрации водяного пара (величины, пропорциональной его давлению) в некоторых сжатых газах от общего давления.

§ 13*. Эффект Джоуля — Томсона. Дросселирование газов

Джоуль и В. Томсон установили опытным путем, что при расширении реальных газов их температура изменяется (*эффект Джоуля—Томсона*), и количественно изучили это явление (1852—1862).

Опыт Джоуля—Томсона схематически заключается в следующем (рис. IV, 12). В трубке, изолированной в тепловом отношении, между медными сетками помещена пробка *1* из ваты. Слева и справа от пробки между поршнями *2* и *3* находится газ при различных давлениях: $p_1 > p_2$. Газ проходит сквозь пробку слева направо. Поршни *2* и *3* движутся одновременно направо так, что давления p_1 и p_2 остаются постоянными. Часть газа, прошедшая сквозь пробку, расширяется, давление этой части газа уменьшается от величины p_1 до величины p_2. Температура газа при этом снижается.

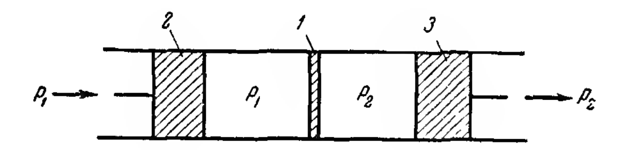


Рис. IV. 12. Схема опыта Джоуля — Томсона.

При прохождении сквозь пробку моля газа объем газа слева от пробки уменьшается на величину V_1; справа от пробки он увеличивается на V_2. Одновременно температура газа изменится от T_1 до T_2. Работа, совершенная при этом газом (системой), равна $p_2V_2 - p_1V_1$. Процесс протекает адиабатно ($Q=0$). Следовательно

$$Q = U_2 - U_1 + A = 0$$

откуда

$$U_2 - U_1 + p_2V_2 - p_1V_1 = 0$$

и

$$U_2 + p_2V_2 = U_1 + p_1V_1$$

т. е.

$$H_2 = H_1$$

Таким образом, процесс перехода газа сквозь пробку в заданных условиях (т. е. адиабатно и при постоянных p_1 и p_2) происходит **при постоянной энтальпии** и может быть назван также **изэнтальпным**.

Процесс прохождения газа сквозь узкие отверстия, сопровождающийся резким понижением давления, называется *дросселированием* газа. Частным случаем дросселирования, проводимого в определенных условиях, является опыт Джоуля—Томсона.

Мерой снижения температуры газа при его дросселировании является величина $\alpha_J = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$, называемая *коэффициентом Джоуля—Томсона*. Величина этого коэффициента находится из уравнения (I, 40): $dH = (h+V)dp + C_p dT$. Принимая во внимание, что $dH = 0$, находим, что

$$\alpha_J = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{h+V}{C_p}$$

Подставив значение h из уравнения (III, 23) (стр. 92), получим:

$$\alpha_J = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p} \qquad \text{(IV, 73)}$$

Для идеального газа $h = -V$ [см. уравнение (I, 44); стр. 52] и $\alpha_J = 0$, т. е. дросселирование идеального газа проходит без изменения температуры*.

Для реальных газов коэффициент Джоуля — Томсона в общем случае не равен нулю и зависит от давления и температуры. Однако при определенных значениях p и T он становится равным нулю. Этим значениям p и T соответствуют *точки инверсии* эффекта Джоуля—Томсона, так как когда давление и температура газа достигают указанных значений, происходит изменение (*инверсия*) знака коэффициента α_J.

Приближенно можно найти точку инверсии путем использования уравнения состояния реального газа, например уравнения Ван-дер-Ваальса.

Заменим $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ в уравнении (IV, 73) его выражением из уравнения (I, 9):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

тогда

$$\alpha_J = \frac{-T\left(\frac{dp}{\partial T}\right)_v - V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{C_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \qquad \text{(IV, 74)}$$

По уравнению Ван-дер-Ваальса:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{V-b}; \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

* При постепенном уменьшении давления до очень малых величин числитель в уравнении (IV, 73) становится равным $RT/p - V$; при $p \to 0$ эта величина стремится не к нулю, а к малой конечной величине (см. стр. 128).

Подставив эти значения в уравнение (IV.74), находим:

$$\alpha_J = \frac{-\frac{RT}{V-b}+\frac{RTV}{(V-b)^2}-\frac{2a}{V^2}}{C_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = \frac{-\frac{RT(V-b)}{(V-b)^2}+\frac{RTV}{(V-b)^2}-\frac{2a}{V^2}}{C_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} =$$

$$= \frac{\frac{RTb}{(V-b)^2}-\frac{2a}{V^2}}{C_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \qquad (IV,75)$$

Инверсия эффекта Джоуля—Томсона имеет место, когда числитель выражения (IV, 75) равен нулю, т. е. когда

$$\frac{RT_ib}{(V-b)^2}=\frac{2a}{V^2}$$

откуда T_i — *температура инверсии*:

$$T_i=\frac{2a(V-b)^2}{RbV^2} \qquad (IV,76)$$

При малых давлениях, когда объем велик по сравнению с b, последней величиной в числителе уравнения (IV, 76) можно пренебречь, тогда

$$T_i=\frac{2a}{Rb} \qquad (IV,77)$$

При дросселировании газа при температурах, меньших температуры инверсии, газ будет нагреваться, ибо при этом, как видно из уравнения (IV,75), $\alpha_J<0$.

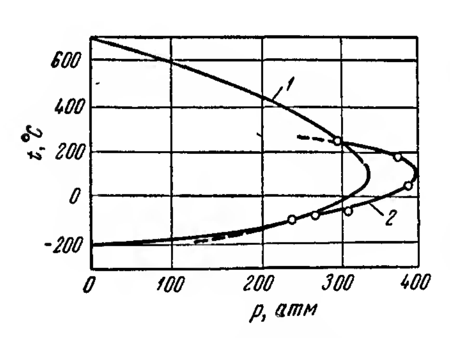


Рис. IV, 13. Инверсионные кривые для воздуха:
1 — по уравнению Ван-дер-Ваальса; 2 — по данным Ноэлля.

Более точное решение уравнения (IV,75) показывает, что при каждом давлении (в известном интервале) имеются две температуры инверсии, между которыми $\alpha_J>0$. Найденная выше по приближенному уравнению температура инверсии соответствует нижней из этих температур.

На рис. IV, 13 изображены инверсионные кривые для воздуха: вычисленная по уравнению состояния Ван-дер-Ваальса и опытная (по данным Ноэлля), качественно совпадающие между собой.

Расчет коэффициента Джоуля — Томсона и нахождение инверсионных кривых различных газов имеют большое значение для техники получения низких температур, в которой используется процесс дросселирования газов. Так, для водорода верхние температуры инверсии при давлениях 1 и 100 *атм* равны соответственно —73 и —92° С. Следовательно, при комнатных температурах дросселирование водорода приведет к его нагреванию ($\alpha_J<0$). Чтобы при дросселировании водорода температура снижалась, необходимо сначала, отнимая теплоту (например, жидким воздухом), охладить его до температур ниже —100° С.

Важную роль коэффициент α_J играет при исследовании свойств реальных газов, являясь одной из величин, определяемых экспериментально *. По экспериментальным значениям α_J и C_p может быть, например, вычислена энтальпия — одно из основных термодинамических свойств реальных газов. В самом деле, из уравнений (IV, 73), (III, 23) и (I, 40) видно, что

$$\alpha_J C_p = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

Следовательно, убыль энтальпии при переходе от идеального газа к реальному при давлении p определится так:

$$H_{p=0}-H_p=\int_0^p \alpha_J C_p\,dp \qquad (IV,78)$$

* Из опыта определяется средняя величина $\bar{\alpha}_J$, равная $\frac{T_2-T_1}{p_2-p_1}$.

§ 14. Закон смещения равновесия (Правило подвижного равновесия)

Исходя из общих уравнений термодинамики, можно сформулировать не только условия равновесия, что было сделано выше (см. стр. 118), но и условия, позволяющие предсказать, в каком направлении сместится равновесие при изменении того или иного параметра системы. В каждом конкретном случае эти условия можно выразить определенными неравенствами.

Такие неравенства, показывающие, в каком направлении сместится равновесие двух фаз чистого вещества, можно получить с помощью уравнения Клапейрона — Клаузиуса. В самом деле, легко видеть, что направление, в котором сместится равновесие, например при увеличении давления, определяется знаком разности $v_2 - v_1$. Если $v_ж - v_т > 0$, то с повышением давления температура плавления (т. е. температура сосуществования двух фаз) повысится. В том случае, когда давление увеличивается при постоянной температуре, должно произойти уменьшение объема, т. е. произойдет затвердевание жидкости. Если $v_ж - v_т < 0$, то увеличение давления обусловит понижение температуры плавления, или (при T=const) плавление твердого тела.

Уменьшение давления при постоянной температуре вызовет обратные процессы, в обоих случаях связанные с увеличением объема. Таким образом, можно обобщить все случаи изменения фазового равновесия под влиянием давления условием:

$$(\delta p)_T\,(\Delta v)_{p,T} < 0$$

Здесь знак δ указывает изменение внешнего фактора, а знак Δ — изменение объема при фазовом переходе, если он происходит при постоянном внешнем факторе, но в том направлении, которое вызвано внешним воздействием, т. е. изменением давления на δp.

Разбирая влияние температуры на тот же процесс, получаем условие смещения равновесия:

$$(\delta T)_p\,(\Delta S)_{p,T} > 0$$

При изменении температуры фазовое превращение смещается в направлении, в котором (при постоянной температуре) изменение энтропии (а следовательно, и теплота процесса) имеет тот же знак, что и изменение температуры $(\delta T)_p$.

Оба указанные правила можно обобщить, если обратить внимание на знаки частных дифференциалов в уравнении (IV,21), написанном для общего случая, с учетом уравнения (I,24):

$$dU = T\,dS - \delta A = T\,dS - p\,dv + P\,dh + \sigma\,dS + \psi\,d\varepsilon + \ldots = \Sigma X_i dx_i$$

Здесь все коэффициенты получают обобщенный символ X_i, а независимые переменные — символ x_i. Коэффициенты при дифференциалах всех независимых переменных имеют положительные знаки, кроме давления p. Условившись приписывать положительному изменению давления δp знак минус (что равносильно изменению принятой системы знаков для работы на обратную), получим общее правило, по которому

$$(\delta X_i)_{x_i} (dx_i)_{X_i} > 0 \qquad (IV, 79)$$

Легко убедиться, что не только фазовые превращения, но и другие процессы перемещения и изменения вещества (адсорбция, химическая реакция и др.) подчиняются этому правилу, которое представляет собой один из вариантов *правила смещения равновесия Ле-Шателье—Брауна* *.

Оно применимо и к смещениям равновесия, вызванным изменением таких параметров, как поле тяготения, электрический потенциал и др.

* Правило Ле-Шателье — Брауна формулируется различными, сильно отличающимися способами, многие из них слишком широки, нестроги, и применение их может привести к ошибкам. Здесь дается такая частная формулировка правила Ле-Шателье, которая применима только к фазовым превращениям вещества. В такой форме она может быть доказана в общем случае.

ГЛАВА V

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ. ГАЗОВЫЕ СМЕСИ (РАСТВОРЫ)

§ 1. Растворы (определение). Концентрация

Растворами называются фазы, состав которых можно изменять непрерывно (в известных пределах), т. е. фазы переменного состава *. Таким образом, растворы — это однородные смеси молекул (в частных случаях — также атомов, ионов) двух или более веществ, между которыми имеются физические и, нередко, химические взаимодействия.

Ассоциация молекул какого-либо соединения и сольватация (соединение молекул растворенного вещества и молекул растворителя в непрочные комплексы), не ведущие к образованию особенно больших молекул, не нарушают однородности раствора.

Иной характер имеют смеси, в которых частицы одной из составных частей смеси состоят из большого числа молекул и являются, как правило, микрокристаллами со сложной структурой поверхностного слоя. Такие смеси неоднородны, хотя на первый взгляд и могут казаться однородными. Они микрогетерогенны. Эти смеси называются *коллоидными системами*. Между обоими классами смесей возможны непрерывные переходы **.

Растворы, как правило, термодинамически устойчивы, и их свойства не зависят от предыдущей истории, тогда как коллоидные системы очень часто неустойчивы и обнаруживают тенденцию к самопроизвольному изменению.

Простейшие составные части раствора, которые могут быть выделены в чистом виде и смешением которых можно получить растворы любого возможного состава, будем называть компонентами раствора ***.

* Напомним, что фазами называются однородные (гомогенные) части системы, отделенные от остальных частей поверхностями раздела (см. стр. 26). Фаза имеет во всех точках одинаковый состав и свойства. Каждая фаза характеризуется своим уравнением состояния.

** До недавнего времени коллоидные системы назывались коллоидными растворами, в противоположность которым молекулярные смеси назывались молекулярными или истинными растворами. Мы будем называть молекулярные смеси просто растворами.

Коллоидные системы в настоящем курсе рассматриваться не будут. Изучение их свойств составляет предмет коллоидной химии.

*** В несколько ином смысле термин к о м п о н е н т будет использован при изучении гетерогенного равновесия (стр. 331).

Во многих случаях деление их на растворитель и растворенные вещества условно. Обычно компонент, находящийся в избытке по сравнению с другими, называют растворителем, остальные же компоненты — растворенными веществами. Так, можно иметь растворы спирта или серной кислоты в воде и растворы воды в спирте или в серной кислоте. Если одним из компонентов раствора является жидкость, а другими — газы или твердые вещества, то растворителем считают жидкость.

Основными параметрами состояния раствора, наряду с давлением и температурой, являются *концентрации*, т. е. относительные количества компонентов в растворе. Концентрации могут быть выражены разными способами в различных единицах: количества компонентов могут быть отнесены к известному количеству раствора или растворителя, количества растворенных веществ могут быть выражены в весовых единицах и в молях; количество растворителя или раствора — в весовых единицах, в молях и в объемных единицах.

Рассмотрим некоторые употребительные способы и единицы измерения концентраций растворов. Обозначим при этом массы компонентов, выраженные в граммах («весовые» количества), через $w_1, w_2, \ldots, w_i$, а сумму масс компонентов — через Σw_i: числа грамм-молекул или молей компонентов — через $n_1, n_2, \ldots, n_i$, а их сумму — Σn_i; объем раствора — через V, объемы чистых компонентов — через $V_1, V_2, \ldots, V_i$. Индекс $_1$ относится к растворителю в тех случаях, если таковым может быть однозначно назван один из компонентов раствора.

I. Количества веществ относятся к известному количеству раствора.

1. *Весовая доля* W_i — масса компонента в единице массы раствора:

$$W_i = \frac{w_i}{\Sigma w_i} \tag{V, 1а}$$

Весовой процент P_i — масса компонента в ста единицах массы раствора:

$$P_i = 100 W_i \tag{V, 1б}$$

2. *Мольная доля* x — число молей компонента в одном моле раствора:

$$x_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i} \tag{V, 1в}$$

Мольные доли наиболее удобны при теоретическом (термодинамическом) изучении растворов.

Из выражения (V, 1в) видно, что

$$\Sigma x_i = 1$$

3. *Объемная* доля φ_i — объем чистого компонента в единице объема раствора:

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V} = \frac{\overline{V}_i n_i}{V} \tag{V, 1г}$$

Здесь $\overline{V}_i$ — так называемый парциальный объем данного компонента (см. стр. 165).

4. *Мольно-объемная концентрация — мольность* c_i — число молей компонента в единице объема раствора:

$$c_i = \frac{n_i}{V} \tag{V, 1д}$$

В том случае, когда единицей объема раствора является л и т р, мольно-объемную концентрацию называют *молярностью*.

Это выражение концентрации широко применяется в аналитической химии, особенно как *эквивалентно-объемная* концентрация, т. е. число грамм-эквивалентов компонента в литре раствора.

II. Количества веществ относятся к известному количеству растворителя.

5. *Мольное отношение* r_i — число молей компонента на один моль другого компонента, обычно растворителя:

$$r_i = \frac{n_i}{n_1} \tag{V, 1е}$$

6. *Мольно-весовое отношение* — число молей компонента, приходящееся на известное весовое количество другого компонента, обычно растворителя. Мольно-весовое отношение, выраженное числом молей компонента в 1000 *г* растворителя, называется *моляльностью* m_i:

$$m_i = \frac{n_i \cdot 100}{w_1} = \frac{n_i \cdot 1000}{n_1 M_1} \tag{V, 1ж}$$

где M_1 — молекулярный вес растворителя.

Концентрации могут быть выражены также и в других единицах

Перейти от одних единиц концентрации к другим можно, составив уравнение связи между этими единицами. В случае пересчета объемных единиц концентрации на весовые или мольные и обратно необходимо знать плотность раствора. Следует помнить, что т о л ь к о в о ч е н ь р а з б а в л е н н ы х р а с т в о р а х (т. е. для компонента, количество которого мало по сравнению с другими) к о н ц е н т р а ц и и, в ы р а ж е н н ы е в р а з л и ч н ы х е д и н и ц а х, п р о п о р ц и о н а л ь н ы м е ж д у с о б о й.

Приведем в качестве примера соотношение между некоторыми единицами концентрации для раствора двух компонентов (*бинарного* раствора), содержащего в объеме V литров n_1 молей первого компонента, молекулярный вес которого равен M_1, и n_2 молей второго компонента с молекулярным весом M_2.

Связь между мольно-объемной концентрацией c_2 (*моль/л*) и мольной долей x_2

$$c_2 = \frac{n_2}{V} = \frac{n_2\rho \cdot 1000}{w_1 + w_2} = \frac{1000\rho n_2}{n_1 M_1 + n_2 M_2} = \frac{1000\rho x_2}{M_1 + x_2 (M_2 - M_1)} \qquad (V,2)$$

где ρ — плотность раствора.

Связь между моляльностью m_2 и мольной долей x_2

$$m_2 = \frac{n_2 \cdot 1000}{w_1} = \frac{1000 n_2}{n_1 M_1} = \frac{1000 x_2}{(1 - x_2) M_1} \qquad (V,2a)$$

§ 2*. О молекулярной структуре растворов

Представление о жидкости, как о совершенно аморфной фазе, в которой молекулы расположены хаотически, подобно молекулам газа, в настоящее время оставлено. Исследования по рассеянию света и рентгеновского излучения показали, что жидкости обладают элементами кристаллической структуры и в этом отношении являются промежуточным образованием между твердыми кристаллами и газами. По мере нагревания жидкости сходство ее структуры с кристаллами уменьшается и увеличивается сходство с газами.

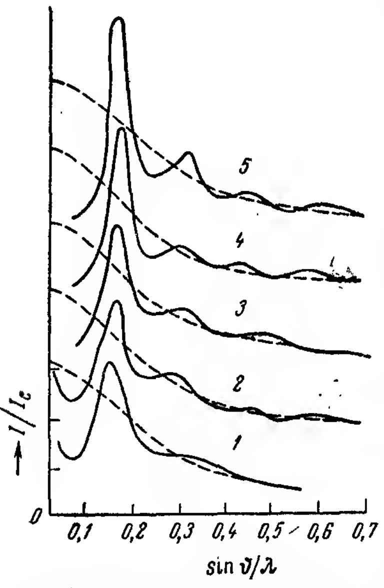


Рис. V, 1. Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей жидким аргоном при разных температурах и давлениях.

1 — 149,3 °K, 46,8 *атм*; 2 — 144,1 °K, 37,7 *атм*; 3 — 126,7° K, 18,3 *атм*; 4 — 91,8° K, 1,8 *атм*; 5 — 84,4° K, 0,8 *атм*.

Интенсивность рассеяния рентгеновского излучения в веществе зависит от угла, под которым это рассеяние наблюдается (по отношению к направлению падающего луча). Эта зависимость в случае газов выражается непрерывной кривой без минимумов и максимумов и может быть теоретически объяснена на основании представления о независимости движения отдельных молекул газа *. Твердые кристаллы рассеивают рентгеновские лучи только в определенных направлениях, что является следствием фиксированного расположения атомов в узлах кристаллической решетки и дает возможность полного анализа молекулярной структуры кристалла.

На рис. V, 1 изображена зависимость от угла интенсивности рассеивания монохроматического рентгеновского излучения жидким аргоном, являющимся примером простейшей одноатомной жидкости. Кривая рассеяния имеет экстремумы и повторяет в размытом виде кривую рассеяния для твердого аргона.

Изучение рассеяния рентгеновского излучения жидкостями приводит, таким образом, к представлению о наличии в жидкости ближнего порядка в расположении молекул. Каждая молекула окружена соседями, которые расположены вокруг нее почти так же, как в кристалле того же вещества, однако в следующем, втором слое молекул расположение (по отношению к исходной центральной молекуле) уже значительно отклоняется от кристаллического, а в следующих слоях подобие упорядоченной структуры исчезает. При этом надо помнить о существенном отличии жидкости от кристалла, заключающемся в том, что указанная структура жидкости носит статистический характер; вследствие беспорядочного движения молекул расстояния между ними изменяются, и они взаимно вытесняют друг друга из избранных положений.

* При высоких давлениях и в газах наблюдаются явления, указывающие на наличие предпочтительных расстояний между молекулами и даже между атомами (например аргона), т. е. на образование временных ассоциаций двух молекул.

Изучение рассеяния рентгеновских лучей в жидкостях с многоатомными молекулами показывает, что не только относительное расположение молекул в некоторой степени упорядочено, но и их взаимная ориентация не вполне хаотична. Это, по-видимому, справедливо даже по отношению к таким симметричным молекулам, как CCl_4; в случае же несимметричных полярных молекул, например воды, имеет место вполне закономерная взаимная ориентация соседних молекул воды с образованием временных водородных связей между ними. Интересно, что преобладающая «кристаллическая структура» жидкой воды при повышенных температурах соответствует не структуре обычного льда, которая тоже имеется в жидкой воде, а более плотной структуре, относящейся к структуре льда так же, как относятся друг к другу две кристаллические модификации кремнезема—кварц и тридимит.

Указанный выше статистический характер упорядоченного расположения молекул в жидкости приводит к тому, что в жидкости (как и в газе) имеются всегда временные местные отступления от средней плотности и ориентации. Эти флуктуации плотности и ориентации тем реже осуществляются в данной области, чем они больше по величине. В жидкости флуктуации всегда имеются, но они особенно велики вблизи критической точки, где вызывают опалесценцию.

В растворах наблюдаются те же явления ближнего кристаллического порядка и флуктуации, осложняющиеся наличием молекул нескольких, по крайней мере двух сортов. К флуктуациям плотности и ориентации прибавляются флуктуации концентрации, вследствие которых в любом небольшом участке раствора очень часто осуществляется временное увеличение концентрации того или другого компонента по сравнению со средним составом раствора.

В микроскопических участках, очевидно, временно образуются квазикристаллические группировки однородных молекул (в растворе имеются амикроскопические капли чистых жидкостей), т. е. структура такого раствора микрогетерогенна. Такие структуры были обнаружены рентгенографически в растворах Pb—Bi, $(CH_3)_2CO$—H_2O, C_6H_6—CH_3OH, CCl_4—CH_3OH и др.

В некоторых случаях в растворах наблюдаются не местные структуры чистой жидкости, а иные структуры. Так, например, путем изучения рассеяния рентгеновских лучей установлено, что однородная молекулярная структура раствора хлористого лития в этиловом спирте приближается по мере увеличения концентрации соли к структуре твердого соединения $LiCl \cdot C_2H_5OH$. То же найдено для растворов хлористого лития в пропиловом и бутиловом спиртах.

Сложные и еще мало изученные структуры возникают в водных растворах электролитов, где молекулы воды связаны в рыхлую сетку, на структуру которой оказывают большое влияние ионы электролита. Вокруг последних образуется более плотная гидратная оболочка за счет ионно-дипольного взаимодействия. Отдельные ионы могут замещать диполь воды в ее структуре или попадать в пустоты этой структуры, в обоих случаях искажая ее своим электрическим полем. Как показывает изучение спектров комбинационного рассеяния растворов, влияние ионов на структуру воды подобно влиянию температуры, т. е. структура воды становится менее прочной и более аморфной.

§ 3. Межмолекулярное взаимодействие в растворах

Взаимодействие между молекулами в чистых жидкостях является в основном ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Под этим названием объединяются несколько типов межмолекулярного

притяжения, являющихся частными случаями электростатического взаимодействия. К ним относятся: ориентационное притяжение между молекулами с постоянным диполем, индукционное притяжение между молекулами с постоянным диполем и молекулами с наведенным диполем и дисперсионное притяжение между взаимонаведенными диполями молекул, момент которых колеблется около нуля.

Энергия взаимного притяжения молекул для всех указанных типов взаимодействия приблизительно обратно пропорциональна шестой степени расстояния между молекулами. Указанные взаимодействия в некоторых случаях приводят к ассоциации молекул жидкости (так называемые ассоциированные жидкости). Между молекулами ассоциированной жидкости образуются кратковременные непостоянные связи. К таким связям относится водородная связь, которая создается за счет электростатического притяжения протона одной молекулы к аниону или электроотрицательному атому (главным образом к атомам фтора, кислорода, азота, хлора) другой молекулы.

Притяжению молекул противодействует отталкивание, имеющее значение при малых расстояниях и обусловленное, в основном, взаимодействием электронных оболочек. Это отталкивание в совокупности с тепловым движением уравновешивает притяжение. Таким образом устанавливаются средние равновесные расстояния между движущимися (колеблющимися, вращающимися и эпизодически перемещающимися) молекулами жидкости.

Термодинамической мерой молекулярного взаимодействия в жидкости может в известных границах служить внутреннее давление жидкости $(\partial U/\partial v)_p$ [см. уравнения (IV, 30—33), стр. 120—121].

В растворе наряду с взаимодействием между молекулами одного из компонентов (однородные молекулы) существует взаимодействие между молекулами разных компонентов (разнородные молекулы). Эти взаимодействия при отсутствии химической реакции, так же как и в чистой жидкости, являются ван-дер-ваальсовыми. Однако молекулы растворенного вещества (второго компонента), изменяя окружение молекулы растворителя (первого компонента), могут существенно изменять интенсивность взаимодействия между молекулами последнего и сами взаимодействовать между собой иначе, чем в чистом втором компоненте. Взаимодействие между разнородными молекулами может следовать иным закономерностям, нежели взаимодействие между однородными молекулами. Кроме того, разнородные молекулы могут взаимодействовать химически, образуя прочные или легкодиссоциирующие соединения* (последние часто не могут быть выделены в чистом виде).

* В таких непрочных соединениях нередко основную роль играет водородная связь.

В качестве примера можно указать на вероятность существования в соответствующих растворах таких молекулярных соединений, как $H_2SO_4 \cdot H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$; $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$; $CaCl_2 \cdot 6H_2O$; $Hg(CN)_2 \cdot (C_5H_5N)_2$; $HgBr(C_5H_5N)_2$ и т. д.

Очевидно, что характер связей молекул компонентов, входящих в такие соединения, в разных случаях различен. Так, в комплексе тринитробензол — нафтиламин $[C_6H_3(NO_2)_3 \cdot C_{10}H_7NH_2]$ диполь группы NO_2 индуцирует диполь в ароматическом ядре амина и оба диполя притягиваются (индукционное взаимодействие). В той же системе, по-видимому, имеется и ориентационное взаимодействие диполей нитро- и аминогруппы $[C_6H_3(NO_2)_3 \cdot NH_2C_{10}H_7]$. Прочность соединений таких типов, естественно, различна.

Однородные молекулы также могут давать димеры и полимеры. В отдельных случаях такие образования не имеют характера временных статистических сочетаний молекул, а могут рассматриваться как новые молекулы, прочность которых, естественно, также весьма различна. Так, для муравьиной кислоты характерен димер

```
    O—H···O
   /       \\
H—C         C—H
   \\       /
    O···H—O
```

который сохраняется и в газовой фазе.

Тенденции к ассоциации (соединение однородных молекул) и сольватации (соединение разнородных молекул) являются конкурирующими. Так, бензойная кислота в неполярных растворителях (CCl_4, C_6H_6) ассоциирует и образует димеры. В растворителях же, где возможна водородная связь (ацетон, фенол), бензойная кислота образует сольваты, например, такого состава

$$C_6H_5—COOH \cdots OC(CH_3)_2$$

Наличие и состав химических соединений в растворе в отдельных случаях могут быть установлены с помощью измерения макроскопических (суммарных) свойств раствора в их зависимости от состава. Соответствующий метод носит название *физико-химического анализа*.

Подробнее методы физико-химического анализа будут рассмотрены в разделе «Гетерогенные фазовые равновесия», здесь же ограничимся лишь краткой характеристикой использования физико-химического анализа при исследовании химических взаимодействий в растворе.

Один из первых примеров физико-химического анализа растворов можно найти в исследованиях Д. И. Менделеева по плотностям водных растворов серной кислоты и этилового спирта (1887). Д. И. Менделеев рассматривал растворы как смеси непрочных химических соединений определенного состава, находящихся в состоянии диссоциации. Изучая плотности растворов в зависимости от состава, Менделеев искал «особые точки», которые указывали бы на состав определенных химических соединений. Такие точки он нашел на графиках производных плотности по составу $d\rho/dW$ в зависимости от состава, выраженного в весовых долях (W).

На рис. V, 2 изображена зависимость $d\rho/dW \cdot 10^2$ от W при 15° С для растворов $H_2O + C_2H_5OH$. График состоит из четырех прямых (I, II, III, IV), пересекающихся в определенных точках. По мысли Менделеева прямые изображают

линейный ход величины $d\rho/dW$ в смесях двух гидратов спирта определенных составов. Существованию гидратов в более или менее индивидуальном виде отвечают точки пересечения прямых. Таким путем Менделеев приходил к выводу о существовании в растворах соединений спирта с водой с молекулярными отношениями 1 : 12; 1 : 3; 3 : 1. Анализируя аналогичным образом данные для растворов серной кислоты в воде, Менделеев считал возможным установить наличие гидратов H_2SO_4 с 150 (!); 6; 2 и 1 молекулами воды.

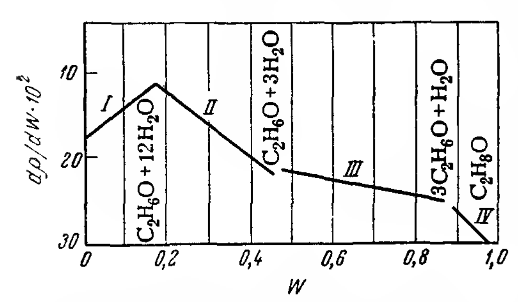


Рис. V, 2. Зависимость производных плотности раствора $C_2H_5OH—H_2O$ по составу от весовой доли спирта (по Д. И. Менделееву).

Использование плотностей и их производных в целях физико-химического анализа растворов оказалось малоплодотворным, так как эта величина мало чувствительна к химическим взаимодействиям в системе. Однако сама идея метода, использованного Менделеевым, нашла впоследствии широкое развитие в трудах Н. С. Курнакова и его учеников, разработавших теорию и методы физико-химического анализа.

В настоящее время в целях физико-химического анализа растворов используются самые различные свойства.

Рассмотрим здесь в качестве примеров диаграммы, изображающие зависимость некоторых свойств бинарных жидких систем от их состава, по которым можно установить наличие химического соединения между компонентами раствора.

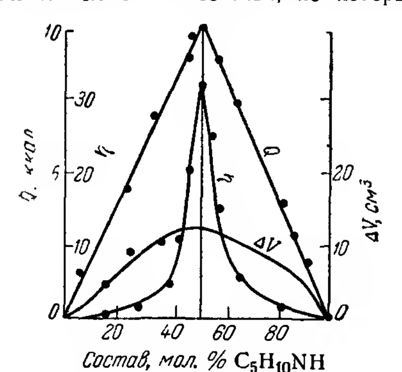


Рис. V, 3. Зависимость некоторых свойств раствора $C_3H_5NCS—C_5H_{10}NH$ от состава.

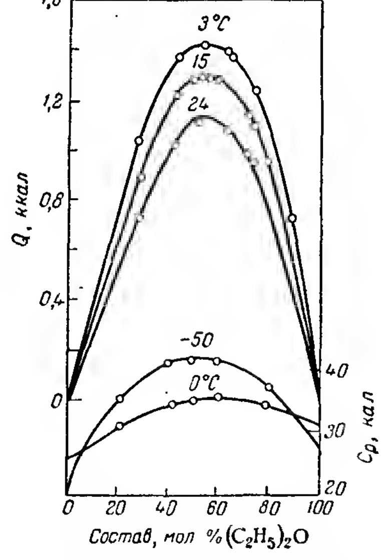


Рис. V, 4. Зависимость теплоты смешения (Q) и теплоемкости (C_p) раствора $(C_2H_5)_2O—CHCl_3$ от состава.

На рис. V, 3 изображены изотермы теплоты смешения (Q) компонентов, объемного сжатия (ΔV) при смешении и вязкости (η) растворов пиперидин — аллиловое горчичное масло (C_3N_5NCS). Все свойства обнаруживают более или менее резкий излом в максимуме при отношении компонентов 1 : 1. Точка излома в максимуме, называемая *сингулярной точкой*, указывает на образование прочного химического соединения, содержащего компоненты в приведенном отношении.

На диаграмме свойств системы этиловый эфир—хлороформ (рис. V, 4) максимумы на кривых ясно выражены для теплоты смешения (Q) и для теплоемкостей (C_p), однако изломов на кривых нет. Здесь образуется соединение 1 : 1, в значительной мере диссоциирующее.

Таким образом, физико-химический анализ однофазных жидких систем дает в отдельных случаях отчетливые указания на существование определенных химических соединений. Большей же частью, когда образуется, по-видимому, несколько соединений, к тому же сильно диссоциирующих, физико-химический анализ не дает ясных результатов и существование определенных соединений в растворе не может быть установлено этим методом с достаточной достоверностью.

§ 4. О теориях растворов

В течение длительного времени растворение рассматривалось в основном как химический процесс. Этого взгляда придерживался и Д. И. Менделеев, исключавший при этом из рассмотрения смеси жидкостей, близких по своей природе (например, смеси углеводородов). Иной взгляд на процесс растворения развивал один из ярких представителей «физической» теории растворов В. Ф. Алексеев, который изложил (1870—1880) ясную точку зрения на растворение, как на суммарный результат молекулярного движения и взаимного сцепления молекул. Алексеев считал химическое взаимодействие важным, но не обязательным фактором растворения и полемизировал с Менделеевым.

Впоследствии Менделеев признал важную роль физического фактора при образовании растворов, но высказывался против крайнего, чисто физического взгляда на природу растворов. Он писал: «Две указанные стороны растворения (физическая и химическая — *автор*) и гипотезы, до сих пор приложенные к рассмотрению растворов, хотя имеют отчасти различные исходные точки, но без всякого сомнения со временем, по всей вероятности, приведут к общей теории растворов, потому что одни общие законы управляют как физическими, так и химическими явлениями, ибо лишь от свойств и движений атомов, определяющих химические взаимодействия, зависят свойства и движения частиц, составленных из атомов и определяющих физические соотношения» (Д. И. Менделеев, Сочинения, том IV, Растворы, стр. 530, 1937).

Физическая теория растворов получила особенное развитие после 80-х годов прошлого века в связи с успехами в изучении разбавленных растворов (Вант-Гофф, Аррениус, Оствальд). Была создана первая количественная теория растворов, связанная с представлением о растворенном веществе как о газе, распространяющемся в инертном растворителе. Однако вскоре было обнаружено, что количественная теория Вант-Гоффа — Аррениуса

справедлива только для очень разбавленных растворов. Многие факты указывали на взаимодействие компонентов раствора. Все попытки рассмотреть с единой точки зрения растворы любых концентраций приводили к необходимости учета химического фактора и подтверждали правильность многих мыслей Д. И. Менделеева, критиковавшего физическую теорию.

Возрождение в начале XX века химической теории растворов вызвало проявление иной крайности: все отклонения от законов разбавленных растворов пытались объяснить наличием определенных химических соединений, не учитывая неизбежных отклонений, вызываемых различием молекулярных силовых полей.

В последние десятилетия борьба двух точек зрения уступила место признанию важного значения обоих факторов и невозможности их противопоставления. Развитие учения о межмолекулярных взаимодействиях и применение методов статистической физики позволили начать разработку количественной теории растворов любых концентраций.

Однако сложность и разнообразие закономерностей, охватывающих свойства растворов различных веществ, делают теорию растворов труднейшей проблемой молекулярной физики и учения о химических связях. Общей количественной теории растворов пока не существует, имеются лишь с успехом разрабатываемые частные теории растворов неполярных веществ с молекулами, симметрия силового поля которых близка к шаровой, или разбавленных растворов электролитов.

Упрощая вопрос и заменяя совокупность сил межмолекулярного взаимодействия (молекулярное силовое поле) ее макроскопическим аналогом — внутренним давлением, можно положить, что при отсутствии химического взаимодействия свойства раствора определяются в основном различием во внутренних давлениях компонентов. Можно допустить, что при равенстве внутренних давлений двух смешивающихся жидкостей молекулярные силовые поля не изменяются существенно при смешении и молекулы обоих компонентов испытывают такое же воздействие окружающих молекул, что и в среде себе подобных. В этом случае можно ожидать простых законов для многих свойств растворов, в частности отсутствия теплоты смешения и наличия пропорциональности между давлением насыщенного пара компонента и его мольной долей в растворе. Последнее связано с тем, что возможность для отдельной молекулы растворителя перейти из жидкой фазы в пар остается в растворе (в рассматриваемом простейшем случае) той же, что и в чистой жидкости; число же молекул, испаряющихся в единицу времени, уменьшается пропорционально мольной доле.

Чем больше различие между внутренними давлениями компонентов, тем больше должно быть отклонение от указанных простейших свойств. Можно показать, что это отклонение должно иметь определенный знак: теплота при смешении должна поглощаться, а давление насыщенного пара увеличиваться по сравнению с идеальным случаем. С принятой здесь при первоначальном рассмотрении упрощенной точки зрения равенство внутренних давлений является необходимым, но недостаточным условием образования раствора с указанными простейшими свойствами. Поэтому даже при равенстве внутренних давлений компонентов свойства растворов не обязательно являются простейшими.

Отклонения от простейших свойств обусловливает, например, полярность молекул. В растворах полярных молекул происходят явления ассоциации и сольватации, в результате которых свойства раствора становятся более сложными. Отклонения свойств раствора от простейших вызываются также химическим взаимодействием компонентов раствора. Оно обычно сопровождается выделением теплоты и уменьшением вероятности перехода в газовую фазу молекул компонента, частично связанных в более сложные соединения.

Для понимания сложной суммарной природы раствора, обусловленной совокупностью разнообразных взаимодействий между молекулами, необходимо изучение многих различных свойств раствора, в частности теплот образования растворов и давлений насыщенного пара.

В настоящем курсе основное внимание будет уделено термодинамике растворов, которая в своей общей форме не зависит от сведений о молекулярной структуре растворов и о молекулярных взаимодействиях. В конце раздела даны очень краткие сведения о молекулярных моделях некоторых простейших классов растворов и некоторые результаты статистической теории этих растворов.

§ 5. Термодинамика многокомпонентных систем. Химические потенциалы

Раствор образуется из составляющих его компонентов самопроизвольно, поэтому его образование при постоянных температуре и давлении связано с уменьшением изобарного потенциала G системы.

Величина изобарного потенциала одного моля раствора G зависит от состава раствора. На рис. V, 5 схематически показана такая зависимость для бинарного раствора, состоящего из двух жидких компонентов A и B, смешивающихся во всех отношениях. Эта зависимость изображается кривой G_AGG_B, выпуклой вниз на всем протяжении. Любая точка G этой кривой лежит ниже точки G' на прямой G_AG_B, которая отвечает изобарному потенциалу системы, состоящей из компонентов A и B, взятых в тех же количествах, что и в растворе, но не смешанных друг с другом.

Рис. V, 5. Изобарный потенциал бинарного раствора.

Если при данной температуре один из компонентов, например компонент B, находится в твердом (кристаллическом) состоянии, то он будет растворяться в жидкости A до тех пор, пока не образуется насыщенный раствор, в котором мольная доля компонента B равна x. Изменение изобарного потенциала раствора с изменением его состава в этом случае изображается участком G_AGG_x кривой, показанной на рис. V, 5. Точка G_x отвечает изобарному потенциалу насыщенного раствора. При добавлении твердого

компонента В к насыщенному раствору дальнейшего растворения его не происходит и система состоит из двух фаз — насыщенного раствора и кристаллов компонента В. Зависимость изобарного потенциала этой системы от состава изображается прямой $G_xG_{B,\,т}$, причем $G_{B,\,т}$ — это изобарный потенциал чистого твердого компонента В.

Значениям изобарных потенциалов растворов, в которых мольная доля твердого компонента В больше величины x (пересыщенные растворы), отвечает участок кривой G_xG_B. Эти значения изобарных потенциалов больше значений G'', соответствующих прямой $G_xG_{B,\,т}$. Поэтому пересыщенные растворы неустойчивы. Из них самопроизвольно выкристаллизовывается часть твердого компонента B, причем его мольная доля в растворе уменьшается до величины x — концентрации насыщенного раствора. Таким образом, концентрация насыщенного раствора определяется точкой касания кривой G_AGG_B с прямой, проходящей через точку $G_{B,\,т}$.

Из сказанного следует, что величина изобарного потенциала G произвольной массы раствора является функцией не только давления и температуры, но и функцией суммарной массы и состава раствора, т. е. количества (массы) каждого из компонентов раствора. Это относится ко всем термодинамическим потенциалам и другим экстенсивным свойствам системы, т. е. свойствам, пропорциональным массе раствора.

Рассмотрим количественную связь термодинамических потенциалов раствора с его составом.

Внутренняя энергия раствора изменяется при поглощении или выделении теплоты, совершении работы и при изменении масс компонентов, поэтому выражение (I, 2) первого закона термодинамики следует расширить:

$$dU = \delta Q - \delta A + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \cdots \qquad (V, 3)$$

или для равновесного процесса при наличии только работы расширения:

$$dU = T\,dS - p\,dv + \Sigma\mu_i\,dn_i \qquad (V, 4)$$

Здесь n_1, n_2, ... n_i — массы компонентов раствора, выраженные числом молей; μ_1, μ_2, ..., μ_i — коэффициенты пропорциональности между dU и dn_i смысл которых раскрывается ниже.

Из уравнения (V, 4) и уравнения (IV, 5) $dF = dU - TdS - SdT$ получаем:

$$dF = -p\,dV - S\,dT + \Sigma\mu_i\,dn_i \qquad (V, 5)$$

Это выражение есть полный дифференциал функции $F = f(V, T, n_1, n_2 \ldots)$, отсюда

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,\,T,\,|\underline{n}}$$

т. е. коэффициент μ_i является частной производной изохорного потенциала по массе i-того компонента при постоянстве объема и температуры системы и масс остальных компонентов (индекс $|\underline{n}$).

Величины μ_i называются *химическими потенциалами*.

Выражение для полного дифференциала изобарного потенциала получаем, сочетая уравнения (V, 4) и (IV, 15б):

$$dG = V\,dp - S\,dT + \Sigma\mu_i\,dn_i \qquad (V, 7)$$

где

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,\,T,\,|\underline{n}}$$

Из определения химического потенциала как частной производной F и G вытекает следующее. Если при постоянной температуре к бесконечно большому количеству раствора* определенного состава (т. е. с определенными концентрациями компонентов) добавить один моль какого-нибудь одного компонента, то химический потенциал будет равен приросту изобарного потенциала в том случае, когда $p = \text{const}$, или приросту изохорного потенциала в том случае, когда $V = \text{const}$.

Химический потенциал можно также выразить как частную производную внутренней энергии из уравнения (V, 4) или как частную производную энтальпии из аналогичного выражения для полного дифференциала энтальпии:

$$dH = V\,dp - T\,dS + \Sigma\mu_i\,dn_i \qquad (V, 8)^{**}$$

Все эти частные производные равны между собой:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,\,S,\,|\underline{n}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,\,S,\,|\underline{n}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,\,T,\,|\underline{n}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,\,T,\,|\underline{n}} \qquad (V, 9)$$

т. е. химический потенциал компонента раствора данного состава при данных p и T имеет определенное числовое значение, хотя и неизвестное по абсолютной величине***.

---

* Только в этом случае добавление в раствор одного моля компонента не изменит состава (концентраций компонентов) раствора.

** Все рассмотренные уравнения применимы ко всей системе в целом и к каждой фазе переменного состава — раствору — в отдельности.

*** В общем случае термодинамические потенциалы являются функциями не только давления, температуры и масс компонентов, но и других переменных (поверхности фаз системы s электрического заряда ε и т. д.), в соответствии с теми видами работы, которые могут проявиться при изменениях системы [см. уравнение (I, 24), стр. 41].

В этих случаях определение химического потенциала дополняется условием постоянства независимых переменных для различных видов работы, и выражение (V, 9) принимает вид

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,\,T,\,s,\,\varepsilon\,\ldots|\underline{n}} \qquad (V, 9a)$$

При постоянных p и T уравнение (V, 7) приобретает вид:

$$dG = \Sigma\mu_i\, dn_i \qquad (V, 10)$$

Функция $G=f(n_1, n_2, \ldots)$ обладает следующим свойством: если массы всех компонентов системы возрастают в одно и то же число раз, то и изобарный потенциал системы возрастает в то же число раз. Действительно, увеличение массы всех компонентов раствора (при постоянных p и T), например, в два раза идентично увеличению массы всего раствора в два раза без изменения его состава. Очевидно, что величина $G=U-TS+pV$ возрастает также в два раза (U, S и V возрастают пропорционально массе, см. ниже, § 6).

Таким образом, интегрируя уравнение (V, 10) при постоянных отношениях между массами (постоянный состав раствора), получим:

$$G = \Sigma\mu_i n_i \qquad (V, 11)$$

При указанных условиях величины μ_i остаются постоянными в процессе нарастания массы, т. е. (при постоянных p и T) они зависят только от состава раствора, а не от абсолютных масс компонентов и являются факторами интенсивности.

Изложенное выше позволяет определить химический потенциал компонента как изобарный потенциал системы (или фазы), приходящийся на один моль компонента.

Дифференцируя уравнение (V, 11), получим:

$$dG = n_1\, d\mu_1 + n_2\, d\mu_2 + \cdots + n_i\, d\mu_i + \mu_1\, dn_1 + \mu_2\, dn_2 + \cdots + \mu_i\, dn_i = \Sigma n_i\, d\mu_i + \Sigma\mu_i\, dn_i$$

Правые части этого уравнения и уравнения (V, 10), очевидно, равны, поэтому (при $p, T=\text{const}$)

$$\Sigma n_i\, d\mu_i = 0 \qquad (V, 12)$$

Для бинарного раствора

$$n_1\, d\mu_1 + n_2\, d\mu_2 = 0$$

или

$$d\mu_2 = -\frac{n_1}{n_2}\, d\mu_1 = -\frac{x_1}{x_2}\, d\mu_1 \qquad (V, 13)$$

Уравнения (V, 12) и (V, 13) называются *уравнениями Гиббса — Дюгема*; они имеют большое значение в термодинамике растворов *.

* Исходным положением для вывода уравнений (V, 12) и (V, 13) служило утверждение, что функция G пропорциональна массе системы, если состав ее постоянен. Это утверждение вытекает из опыта как достаточно точное для макроскопических систем с мало развитой поверхностью раздела между фазами. Оно не является обязательным следствием двух законов термодинамики.

Выведем важное соотношение между химическими потенциалами компонента, входящего в состав нескольких фаз гетерогенной системы.

Переход массы dn_i компонента из одной фазы (′) в другую (″) при равновесии и постоянных давлении и температуре обусловливает изменение изобарного потенциала dG системы, которое складывается из изменений изобарных потенциалов dG' и dG'' обеих фаз:

$$dG = dG'' + dG' = \mu_i''\, dn_i'' + \mu_i'\, dn_i'$$

так как $dn_i'' = -dn_i'$ и при условии равновесия $dG=0$, то

$$\mu_i''\, dn_i'' + \mu_i'\, dn_i' = \mu_i''\, dn_i'' - \mu_i'\, dn_i'' = (\mu_i'' - \mu_i')\, dn_i'' = 0$$

или

$$\mu_i'' - \mu_i' = 0; \quad \mu_i'' = \mu_i' \qquad (V, 14)$$

Очевидно, данный вывод можно распространить на третью и так далее фазы. Таким образом, химические потенциалы данного компонента во всех фазах системы, находящейся в равновесии, равны между собой.

При отсутствии равновесия, в соответствии с уравнением (IV, 17)

$$dG = (\mu_i'' - \mu_i')\, dn_i'' < 0$$

Отсюда следует, что если $\mu_i'' - \mu_i' > 0\ (\mu_i'' > \mu_i')$, то $dn_i'' < 0$, если же $\mu_i'' < \mu_i'$, то $dn_i'' > 0$, т. е. компонент переходит из второй фазы в первую, если его химический потенциал в этой фазе больше, чем в первой; если же химический потенциал компонента во второй фазе меньше, чем в первой, компонент будет переходить из первой фазы во вторую. Таким образом, компонент самопроизвольно переходит из фазы, в которой его химический потенциал больше, в фазу, в которой химический потенциал меньше. Переход будет продолжаться до тех пор, пока химические потенциалы компонента в обеих фазах не сравняются.

В том случае, когда химический потенциал является функцией не только давления и температуры, но и других переменных [см. уравнение (V, 9а)], переход массы компонента из одной фазы в другую или из одной части фазы в другую часть фазы может сопровождаться изменением не только массы компонента n_i, но и других параметров.

Так, например, при переходе ионов из раствора на электрод с преодолением скачка электростатического потенциала $\psi''-\psi'$ (изменяются заряды фаз) затрачивается электрическая работа $zF(\psi''-\psi')$, где z — валентность иона, F — число Фарадея. Следовательно, dG при этом переходе складывается из двух слагаемых:

$$dG = (\mu_i'' - \mu_i')\, dn_i + zF\,(\psi'' - \psi')\, dn_i$$

При равновесии и при постоянных p, T и общем заряде системы dG должно быть равно нулю. Следовательно

$$\mu_i'' + zF\psi'' = \mu_i' + zF\psi'; \quad \bar{\mu}_i'' = \bar{\mu}_i' \qquad \text{(V, 14а)}$$

где $\bar{\mu}_i'' = \mu_i'' + zF\psi''$; $\bar{\mu}_i' = \mu_i' + zF\psi'$. Величины $\bar{\mu}_i''$ и $\bar{\mu}_i'$ называются *электрохимическими потенциалами* компонентов.

Таким образом, в системе, где на границах фаз имеются скачки электрических потенциалов, соблюдается не равенство химических потенциалов μ_i в двух фазах равновесной системы, а равенство электрохимических потенциалов $\bar{\mu}_i$.

Аналогичным образом изменение изобарного потенциала dG однородной фазы, находящейся в поле тяготения и имеющей большую протяженность вдоль градиента поля, обусловленное передвижением массы dn_i на расстояние $h''-h'$ вдоль градиента поля, выражается уравнением:

$$dG = (\mu_i'' - \mu_i')\, dn_i + M_i g (h'' - h')\, dn_i$$

где M_i — молекулярный вес i-того компонента; g — гравитационная постоянная.

Если система является равновесной, то $dG=0$ и

$$\mu_i'' + M_i g h'' = \mu_i' + M_i g h' \qquad \text{(V, 14б)}$$

т. е. опять-таки в различных частях фазы равны не величины μ_i, а более общие величины $\pi_i = \mu_i + M_i gh$.

Величины $\bar{\mu}_i$, π_i и другие, аналогичные им, более полно характеризуют энергетическое состояние компонента, чем химический потенциал μ_i, определяемый выражением (V,9а). Эти величины называются *полными потенциалами*. Они включают, кроме члена μ_i, члены, отражающие все виды работы, которые имеют место при перемещении массы компонента из одной части системы в другую часть.

§ 6*. Однородные (гомогенные) функции состава смесей

Свойство функции $G=f(n_1, n_2, \ldots)$, отраженное в уравнениях (V, 10) и (V, 11), может быть записано так:

$$G(kn_1, kn_2, kn_3, \ldots) = kG(n_1, n_2, n_3, \ldots) \qquad \text{(V, 15)}$$

где k — некоторый множитель.

Функции нескольких переменных, подчиняющиеся этому уравнению, называются *однородными (гомогенными)* функциями.

Показатель степени множителя k в правой части уравнения (V, 15) — *показатель однородности* — в данном случае равен единице, и функция называется *однородной функцией первого измерения* (если бы показатель однородности был равен 2, 3, ... m, то функция имела бы измерение второе, третье, ... m-е).

Изобарный потенциал раствора является однородной функцией масс первого измерения. Такими же функциями масс п р и п о с т о я н н ы х p и T являются внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, объем раствора и др.

По теореме Эйлера однородные функции m-го измерения обладают следующим свойством:

$$x\frac{\partial f}{\partial x} + y\frac{\partial f}{\partial y} + z\frac{\partial f}{\partial z} + \cdots = mf(x, y, z, \ldots) \qquad \text{(V, 16)}$$

В применении к функции $G=f(n_1, n_2, \ldots)$, для которой $m=1$, получим:

$$n_1\left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p,\,T,\,/\underline{n}} + n_2\left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{p,\,T,\,/\underline{n}} + \cdots = G \qquad \text{(V, 17)}$$

Подставив в это уравнение значения частных производных из уравнения (V, 9), приходим к уравнению (V, 11):

$$n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + \cdots = \Sigma n_i\mu_i = G \qquad \text{(V, 17а)}$$

Очевидно, аналогичные выражения можно написать и для объема, внутренней энергии, энтропии, изохорного потенциала раствора и др.

$$\left.\begin{aligned} \Sigma n_i\left(\frac{dV}{\partial n_i}\right)_{p,\,T,\,/\underline{n}} &= V \\ \Sigma n_i\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{p,\,T,\,/\underline{n}} &= U \\ \Sigma n_i\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{p,\,T,\,/\underline{n}} &= S \\ \Sigma n_i\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{p,\,T,\,/\underline{n}} &= F \end{aligned}\right\}, \qquad \text{(V, 18)}$$

и т. д.

Обозначив частные производные следующим образом

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,\,T,\,/\underline{n}} = \bar{V}_i; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{p,\,T,\,/\underline{n}} = \bar{U}_i \text{ и т. д.} \qquad \text{(V, 19)}$$

можно записать уравнения (V, 18) так:

$$\left.\begin{aligned} \Sigma n_i\bar{V}_i &= V \\ \Sigma n_i\bar{U}_i &= U \\ \Sigma n_i\bar{S}_i &= S \\ \Sigma n_i\bar{F}_i &= F \\ \Sigma n_i\bar{H}_i &= H \end{aligned}\right\} \qquad \text{(V, 20)}$$

Величины μ_i, $\bar{V}_i$, $\bar{U}_i$, $\bar{S}_i$, $\bar{F}_i$ и $\bar{H}_i$ являются парциальными величинами*. ***Парциальными величинами*** называются ч а с т н ы е п р о и з в о д н ы е о т э к с т е н с и в н о г о с в о й с т в а ф а з ы (объем, изобарный потенциал, энтропия и др.) п о м а с с е к о м п о н е н т а, п р и п о с т о я н н ы х д а в л е н и и, т е м п е р а т у р е и массах остальных компонентов**. Так, химический потенциал μ_i есть парциальный изобарный потенциал $\bar{G}_i$.

---

* Парциальные внутренние энергии $\bar{U}_i$ и парциальные изохорные потенциалы (свободные энергии) $\bar{F}_i$ н е р а в н ы химическим потенциалам μ_i, несмотря на то, что эти последние величины являются частными производными от U или F по n_i, так как условия постоянства переменных в уравнениях (V, 9) и (V, 18) различны.

** П а р ц и а л ь н ы е д а в л е н и я не являются парциальными величинами с точки зрения указанного определения и не обладают соответствующими математическими свойствами.

Парциальные величины могут быть мольными или удельными в зависимости от того, выражены массы в молях или в граммах.

Не только интегральные экстенсивные свойства растворов являются однородными функциями масс и удовлетворяют условию (V, 20). Изменения этих величин при образовании раствора из чистых компонентов (при постоянных p и T) также являются однородными функциями масс компонентов.

Примером могут служить интегральные и парциальные (дифференциальные) теплоты растворения (см. стр. 67, 68).

Действительно, при образовании раствора из n_1, n_2 и т. д. молей чистых компонентов (p и T постоянны):

$$Q_p = H - \Sigma H_i^{\circ} n_i$$

Энтальпия раствора H — однородная функция масс; величины H_i° постоянны при любых изменениях масс. Подставив величину H, равную

$$H = \Sigma \overline{H}_i n_i$$

в выражение для Q_p, получим:

$$Q_p = \Sigma \overline{H}_i n_i - \Sigma H_i^{\circ} n_i = \Sigma \left(\overline{H}_i - H_i^{\circ}\right) n_i$$

Процессу растворения моля компонента в бесконечной массе раствора данного состава отвечает по определению парциальная теплота растворения компонента. Изменение энтальпии при этом, очевидно, равно $\overline{H}_i - H_i^{\circ}$. Следовательно

$$\left(\frac{\partial Q_p}{\partial n_i}\right)_{p,\ T,\ /n} \equiv \overline{Q}_i = \overline{H}_i - H_i^{\circ}$$

Надо отметить, что термодинамические потенциалы могут быть выражены как однородные функции не только масс компонентов, но и других экстенсивных свойств системы, например объема раствора или его внутренней энергии. Так, если $F = f(n_1, n_2, \ldots)$ при постоянных p и T, то по (V, 18) и (V, 20) $F = \sum n_i \overline{F}_i$. При тех же постоянных функция $F = f(n_1, n_2, \ldots V)$ оказывается однородной функцией масс и объема, т. е. удовлетворяется условие

$$F(kn_1, kn_2, \ldots, kV) = kF(n_1, n_2, \ldots V)$$

При пропорциональном изменении всех масс и объема давление постоянно. Парциальными величинами функции F при таком рассмотрении являются не $\overline{F}_i$, а μ_i:

$$F = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,\ V,\ /n} n_i + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\ n_i} V$$

и по (IV, 8), (V, 9) и (V, 17а):

$$F = \Sigma \mu_i n_i - pV = G - pV$$

Парциальные величины могут быть определены из интегральных величин аналитическим и графическим методами.

Примером аналитического расчета может служить приведенный выше (стр. 68) расчет парциальной теплоты растворения соли $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ с помощью эмпирической формулы (II, 5). В этом случае измеряемая величина — интегральная теплота Q_{r_1} образования раствора из одного моля твердого гидрата

$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и r_1 молей воды — равна изменению энтальпии при этом процессе:

$$Q_{r_1} = H - H_2^{\circ} - r_1 H_1^{\circ}$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial Q_{r_1}}{\partial r_1}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial r_1}\right)_p - H_1^{\circ} = \overline{H}_1 - H_1^{\circ} = \overline{Q}_1$$

где H, H_1° и H_2° — энтальпии соответственно раствора, воды и соли; $\overline{Q}_1$ — парциальная теплота разбавления.

Для графического определения парциальных величин в бинарном растворе удобна *диаграмма Розебума*, изображающая экстенсивное свойство, рассчитанное на один моль (или один грамм) раствора, как функцию мольной (x) или весовой доли (W) растворенного вещества. Некоторые свойства диаграммы Розебума, удобные для расчета парциальных величин, будут рассмотрены на частном примере.

На рис. V, 6 изображена зависимость изменения объема $\Delta V_W = \Delta v/(w_1 + w_2) = B_W$ системы (объемного эффекта) от состава при образовании одного грамма раствора толуол — метиловый спирт из чистых жидкостей при нескольких температурах. Величина B_W является однородной функцией масс, подобно величине Q_x:

$$B_W = V_W - \left[(1 - W)\, v_1^{\circ} + W v_2^{\circ}\right] \qquad \text{(а)}$$

Здесь $(1-W)$ и W — весовые доли толуола и спирта в растворе, v_1° и v_2° — удельные объемы чистых жидкостей — толуола (1) и спирта (2).

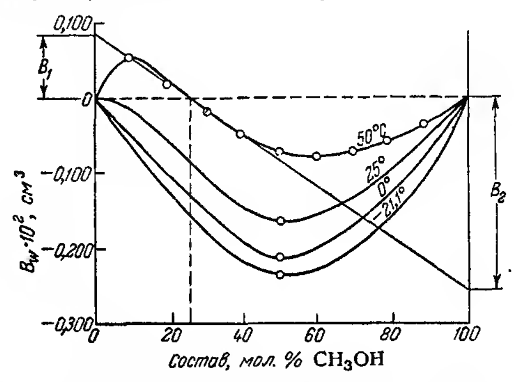


Рис. V, 6. Зависимость объемного эффекта образования раствора C_7H_8—CH_3OH от состава раствора.

Наша задача найти величины парциальных объемов компонентов в растворе с какой-либо концентрацией, например при $W = 0{,}25$. Диаграмма Розебума обладает следующим свойством. Отрезки B_1 и B_2, отсекаемые касательной к кривой Розебума на левой и правой осях ординат, равны парциальным величинам первого и второго компонента в растворе, которому соответствует точка касания.

Тангенс наклона касательной и кривой Розебума [в нашем случае — кривая $B_W = f(W)$]:

$$\frac{dB_W}{dW} = \frac{\Delta B_W}{\Delta W}\ \text{(вдоль касательной)} = B_2 - B_1\ \text{(при } \Delta W = 1) \qquad \text{(б)}$$

При $W = 0{,}25$ эти отрезки (см. рис. V, 6) имеют разные знаки и $|\Delta B| = |B_2| + |B_1|$.

Для того чтобы связать отрезки B_1 и B_2 с парциальными величинами и доказать указанное выше свойство диаграммы Розебума, выразим производную $\frac{dB}{dW}$ через величины ΔV и массы компонентов w_1 и w_2:

$$\frac{dB}{dW} = \frac{d\left(\dfrac{\Delta V}{w_1 + w_2}\right)}{d\left(\dfrac{w_2}{w_1 + w_2}\right)} \qquad \text{(в)}$$

Продифференцировав выражения под дифференциалами правой части по одной из масс, например по w_2, получим:

$$\frac{dB}{dW} = \left(\bar{v}_2 - \overset{\circ}{v}_2\right) - \left(\bar{v}_1 - \overset{\circ}{v}_1\right) \qquad (г)$$

Это равенство справедливо для любых значений W.

Сравнив выражения (г) и (б), получим, что для любой точки кривой величина $(B_2 - B_1)$ равна правой части уравнения (г) и следовательно:

$$B_1 = \bar{v}_1 - \overset{\circ}{v}_1 \qquad B_2 = \bar{v}_2 - \overset{\circ}{v}_2$$

Можно также графически показать, что $B = (1 - W)B_1 + WB_2$.

Используя диаграмму, находим ($W = 0{,}25$, $t = 50°$ C):

$$B_1 = \bar{v}_1 - \overset{\circ}{v}_1 = 0{,}0_388 \ см^3/г$$

$$B_2 = \bar{v}_2 - \overset{\circ}{v}_2 = -\ 0{,}00252 \ см^3/г$$

Удельные объемы чистых толуола и спирта равны при 50° C

$$\overset{\circ}{v}_1 = 1{,}193 \ см^3/г; \qquad \overset{\circ}{v}_2 = 1{,}307 \ см^3/г$$

Следовательно, искомые парциальные удельные объемы толуола ($\bar{v}_1$) и метилового спирта ($\bar{v}_2$) равны:

$$\bar{v}_1 = 1{,}193 + 0{,}0_388 = 1{,}194 \ см^3/г$$

$$\bar{v}_2 = 1{,}307 - 0{,}00252 = 1{,}304 \ см^3/г$$

Умножив эти величины на молекулярные веса, получим парциальные мольные объемы компонентов ($x = 0{,}484$):

$$\bar{V}_1 = 110{,}0; \qquad \bar{V}_2 = 41{,}78 \ см^3/моль$$

§ 7. Термодинамические функции идеальных растворов газов (смесей идеальных газов)

Смесь идеальных газов, подчиняющаяся уравнению Клапейрона — Менделеева, есть идеальный раствор газов.

Внутренняя энергия идеального раствора газов равна сумме внутренних энергий компонентов (каждая из которых равна $n_i U_i^\circ$, т. е. внутренней энергии чистого компонента, масса которого равна массе компонента в растворе). Следовательно, учитывая уравнение (V, 20):

$$U = \Sigma n_i \bar{U}_i = \Sigma n_i U_i^\circ \qquad (V, 21)$$

где U_i° — внутренняя энергия чистого компонента.

Таким образом, парциальные внутренние энергии компонентов в идеальных растворах газов равны мольным внутренним энергиям чистых газов.

Энтропия идеального газового раствора S равна сумме энтропий $n_i \bar{S}_i$ компонентов, каждый из которых занимает объем смеси. Для моля каждого компонента имеем:

$$\bar{S}_i = S_{i,0} + \int_0^T C_{p,i}\, dT + R \ln V_i = S_i(T) + R \ln V_i \qquad (V, 22)$$

где $S_i(T)$ — сумма членов, отражающих зависимость энтропии идеального газа от температуры; V_i — объем, приходящийся на один моль компонента i, занимающего весь объем V газовой смеси, т. е. $V_i = V/n_i$.

Умножив уравнение (V, 22) на величину n_i и складывая $n_i \bar{S}_i$ для всех компонентов, получим для всей смеси:

$$S = \Sigma n_i \bar{S}_i = \Sigma n_i S_i(T) + R\Sigma n_i \ln \frac{V}{n_i} = \Sigma n_i S_i(T) - R\Sigma n_i \ln c_i \qquad (V, 23)$$

Здесь $c_i = \frac{n_i}{V}$ — концентрация данного компонента в растворе.

Для идеальных газов

$$V = \frac{\Sigma n_i RT}{p}; \qquad c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i}{\Sigma n_i} \cdot \frac{p}{RT} = \frac{x_i p}{RT} = \frac{p_i}{RT}$$

Подставив это значение c_i в уравнение (V, 23), находим для энтропии идеального раствора газов:

$$S = \Sigma n_i S_i(T) - R\Sigma n_i \ln x_i - R\Sigma n_i \ln \frac{p}{RT}$$

или

$$S = \Sigma n_i S_i(T) - R\Sigma n_i \ln p_i + R\Sigma n_i \ln RT$$

Объединив в этих выражениях члены, зависящие от температуры T и общего давления p (в первой строчке) или только от температуры T (во второй строчке), получим:

$$S = \Sigma n_i S_i'(T, p) - R\Sigma n_i \ln x_i \qquad (V, 23а)$$

$$S = \Sigma n_i S_i''(T) - R\Sigma n_i \ln p_i \qquad (V, 23б)$$

Используя уравнения (V, 21) и одно из уравнений (V, 23), (V, 23а) или (V, 23б), можно составить уравнения для изохорного потенциала идеального раствора газов:

$$F = U - TS = \Sigma n_i U_i^\circ - T\Sigma n_i S_i(T) + RT\Sigma n_i \ln c_i \qquad (V, 24)$$

$$F = \Sigma n_i U_i^\circ - T\Sigma n_i S_i'(T, p) + RT\Sigma n_i \ln x_i \qquad (V, 24а)$$

$$F = \Sigma n_i U_i - T\Sigma n_i S_i''(T) + RT\Sigma n_i \ln p_i \qquad (V, 24б)$$

Для нахождения зависимости химических потенциалов компонентов от концентраций следует дифференцировать уравнение (V, 24) по n_i при постоянных V и T, учитывая $c_i = \frac{n_i}{V}$:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{v,\ T,\ \ln} = U_i^\circ - TS_i(T) + RT\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\Sigma n_i \ln \frac{n_i}{V}\right)$$

Здесь дифференцируется только один член суммы, содержащий n_i, по которому проводится дифференцирование:

$$\frac{\partial}{\partial n_i}(n_i \ln n_i - n_i \ln V) = \ln n_i + \frac{n_i}{n_i} - \ln V = \ln \frac{n_i}{V} + 1 = \ln c_i + 1$$

поэтому

$$\mu_i = U_i^\circ - TS_i(T) + RT \ln c_i + RT \qquad (V, 25)$$

Подставив в это уравнение $c_i = x_i \frac{p}{RT} = \frac{p_i}{RT}$, получим:

$$\mu_i = U_i^\circ - TS_i(T) + RT \ln p_i - RT \ln RT + RT \qquad (V, 25а)$$

и

$$\mu_i = U_i^\circ - TS_i(T) + RT \ln x_i + RT \ln \frac{p}{RT} + RT \qquad (V, 25б)$$

Объединив в уравнениях (V, 25), (V, 25а) и (V, 25б) члены, не зависящие от концентрации или парциального давления компонента, получим:

$$\mu_i = g_i(T) + RT \ln c_i \qquad (V, 26)$$

$$\mu_i = g_i'(T) + RT \ln p_i \qquad (V, 26а)$$

$$\mu_i = g_i''(T, p) + RT \ln x_i \qquad (V, 26б)$$

Все три выражения дают одну и ту же величину химического потенциала для данного состояния.

В этих выражениях $g_i(T)$ — химический потенциал компонента при концентрации, равной единице; $g_i'(T)$ — химический потенциал компонента при парциальном давлении, равном 1 *атм* (эта величина равна изобарному потенциалу компонента в чистом виде при $p=1$ и температуре T); $g_i''(T, p)$ — химический потенциал (изобарный потенциал) компонента в чистом виде при давлении p и температуре T.

Члены $g_i(T)$, $g_i'(T)$ и $g_i''(T, p)$ различаются по величине. Абсолютные их значения неизвестны, так как неизвестны величины U_i°. Зависимость $g_i(T)$, $g_i'(T)$ и $g_i''(T, p)$ от температуры может быть рассчитана по уравнениям (V, 25), если известны теплоемкости $C_{v,\,i}$.

§ 8. Неидеальные растворы газов. Летучесть компонентов раствора

Уравнение для химического потенциала компонента в неидеальном растворе газов, т. е. в смеси реальных газов, может быть найдено тем же путем, что и уравнения для идеального раствора, но в уравнении (V, 21) следует учесть зависимость U от V [см. уравнение (IV, 34)], а в уравнении (V, 22) — зависимость S от V [см. уравнение (IV, 42)]. Конкретный вид этих уравнений должен быть найден из уравнений состояния смеси реальных газов, в которой поведение компонента отличается от его поведения в индивидуальном состоянии.

Уравнения состояния смесей реальных газов в тех немногих случаях, когда они найдены и точно отражают свойства смесей, очень сложны и имеют характер эмпирических уравнений. Использование этих уравнений привело бы к крайне сложным выражениям для химического потенциала. Кроме того, для большинства газовых смесей уравнения состояния неизвестны. Поэтому химические потенциалы и некоторые другие свойства реальных смесей газов и жидких растворов находят, применяя метод летучести (см. стр. 124).

Парциальная летучесть каждого компонента f_i определяется уравнениями, аналогичными уравнениям (IV, 43), (IV, 43а) и (IV, 46):

$$\mu_i = \mu_i(T) + RT \ln f_i \qquad (V, 27)$$

$$\frac{\mu_i'' - \mu_i'}{RT} = \ln \frac{f_i''}{f_i'} = \frac{1}{RT}\int_{p'}^{p''} \overline{V}_i \, dp \qquad (V, 28)$$

причем $f_i \to p_i$ при $p \to 0$, т. е.

$$\lim \frac{f_i}{p_i} = 1 \qquad (V, 29)$$

здесь $\overline{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T}$ — парциальный объем компонента, p_i — парциальное давление.

Парциальная летучесть компонента однозначно связана с его химическим потенциалом; каждая из этих величин может являться характеристикой равновесного состояния раствора. Из равенства химических потенциалов компонента в равновесных фазах следует равенство в них и летучестей компонента при однозначном выборе состояния для $\mu_i(T)$.

Дифференцируя уравнение (V, 27) и подставляя полученное значение $d\mu_i$ в уравнение (V, 12), найдем зависимость парциальных летучестей компонентов раствора от его состава при постоянных p и T:

$$\Sigma n_i \, d\mu_i = RT \Sigma n_i d \ln f_i = 0 \qquad (V, 30)$$

откуда для бинарного раствора

$$n_1 d\ln f_1 + n_2 d\ln f_2 = 0 \qquad (V, 30a)$$

или

$$d\ln f_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\ln f_2 = -\frac{x_2}{x_1} d\ln f_2 \qquad (V, 31)$$

Очевидно, если бинарный раствор газов или насыщенный пар над бинарным жидким раствором являются идеальными, то $f_1 = p_1$ и $f_2 = p_2$. Соответственно

$$d\ln p_1 = -\frac{x_2}{x_1} d\ln p_2 \qquad (V, 31a)$$

Уравнения (V, 31) и (V, 31a) являются вариантами уравнения Гиббса — Дюгема, имеющими большое значение в термодинамической теории растворов. Уравнение (V, 31a) часто называется уравнением Дюгема — Маргулеса.

Так как химический потенциал компонента в различных фазах равновесной системы имеет одну и ту же величину, то в уравнениях (V, 30), (V, 30a) и (V, 31) летучести относятся к компонентам в любой фазе системы, а числа молей и мольные доли — к какой-либо одной из фаз. Если имеется равновесие бинарного жидкого (или твердого) раствора с его насыщенным паром, а последний — идеальный раствор идеальных газов, то в уравнении (V, 31a) можно мольные доли x_1 и x_2 отнести к газовой фазе или к жидкому раствору. В первом случае уравнение (V, 31a) приводится к особой форме уравнения Дальтона (в чем легко убедиться) и может быть использовано как таковое. Во втором случае, определив изменения парциальных давлений компонентов жидкого раствора с изменением его состава, можно найти изменение химических потенциалов компонентов жидкого раствора с его составом. Знание зависимости $\ln f_i (\ln p_i)$ или μ_i от состава раствора дает возможность вычислять многие термодинамические свойства раствора при данной температуре, а изучение тех же величин при различных температурах приводит к расчету теплот образования раствора.

§ 9. Ограниченная взаимная растворимость газов

В течение продолжительного времени считалось, что все газы при любых условиях способны смешиваться во всех отношениях и что ограниченная растворимость одного газа в другом не может иметь места. Однако Ван-дер-Ваальс еще в 1894 году предвидел возможность неполной смешиваемости газов и образования двух газообразных фаз, находящихся в равновесии выше критических

температур компонентов. Впервые ограниченная растворимость газов была экспериментально открыта (1941) советскими учеными И. Р. Кричевским, П. Е. Большаковым и Д. С. Циклисом в смеси аммиак — азот, а в последующие годы обнаружена и изучена в ряде других газовых смесей.

Рис. V, 7 иллюстрирует ограниченную взаимную растворимость аммиака и азота при разных температурах и давлениях.

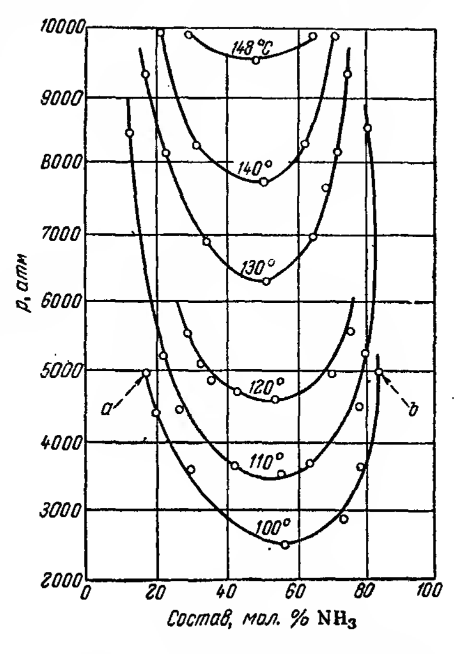


Рис. V, 7. Ограниченная взаимная растворимость газообразных N_2 и NH_3.

Каждая кривая — это изотерма. Левая ветвь кривой дает предельное содержание аммиака в азоте при данной температуре и разных давлениях, т. е. растворимость аммиака в азоте; правая ветвь кривой дает растворимость азота в аммиаке.

Гомогенный раствор существует при данной температуре лишь при давлениях и концентрациях, которым на рис. V, 7 отвечают области, расположенные ниже соответствующей изотермы. При давлениях и концентрациях, которым отвечает область, лежащая внутри кривой, смесь газов распадается (расслаивается на две газовые фазы, находящиеся в равновесии). Состав этих фаз определяется точками пересечения соответствующей горизонтали с обеими ветвями изотермы (например, точками a и b при температуре 100° С и давлении 5000 *атм*).

ГЛАВА VI

РАВНОВЕСИЕ: ЖИДКИЙ РАСТВОР — НАСЫЩЕННЫЙ ПАР

§ 1. Давление насыщенного пара бинарных жидких растворов

Газообразная фаза, находящаяся в равновесии с жидким раствором (насыщенный пар), содержит, в общем случае, все компоненты раствора, и давление насыщенного пара является суммой парциальных давлений компонентов*. Однако часто отдельные компоненты нелетучи при данной температуре и практически отсутствуют в газообразной фазе.

Суммарное давление насыщенного пара (полное давление) и парциальные давления являются функциями температуры и состава раствора. При постоянной температуре состояние бинарного раствора компонентов A и B определяется одной переменной — концентрацией одного из компонентов.

Удобной мерой концентрации является мольная доля. Будем обозначать мольную долю x_2 второго компонента в растворе через x. Очевидно, мольная доля первого компонента $x_1 = 1 - x$. Границами изменения x_1 и x_2 являются нуль и единица; следовательно, диаграмма, отображающая зависимость давления пара раствора от его состава (диаграмма давление — состав), имеет конечное протяжение. Один из возможных видов диаграммы $p - x$ для раствора двух жидкостей, смешивающихся во всех отношениях (мольная доля x принимает любое значение — от нуля до единицы), изображен на рис. VI, 1. Крайними точками кривой $p = f(x)$ являются давления пара чистых жидкостей $\overset{\circ}{p}_1$ и $\overset{\circ}{p}_2$. Общее давление пара при любом значении x равно сумме парциальных давлений компонентов: $p = p_1 + p_2$.

* Возможности прямого измерения парциальных давлений отсутствуют. Для идеальных газовых смесей, основываясь на законе Дальтона, пишем:

$$p_i = p x_i' \qquad \text{(VI, 1)}$$

где p — полное давление; p_i — парциальное давление и x_i' — мольная доля компонента в газовой смеси. Это же выражение служит **определением** парциального давления в смеси реальных газов. Парциальное давление есть, в сущности, мера мольной доли компонента x_i', условно пересчитанной на давление по уравнению (VI, 1) для идеальных газовых смесей.

Состав насыщенного пара определяется мольной долей второго компонента в паре x_2', которую мы будем обозначать через y. По определению парциальных величин [см. уравнение (VI, 1)] $x_2' = y = p_2/p$.

Если насыщенный пар является идеальным газом, то химические потенциалы компонентов пара определяются уравнением (V, 26а). Следовательно, например, для второго компонента

$$\mu_2 = g_2'(T) + RT \ln p_2 \qquad \text{(VI, 2)}$$

Так как химические потенциалы компонента в равновесных фазах равны, то это уравнение имеет силу и для жидкого раствора. Для чистого жидкого второго компонента при той же температуре:

$$\overset{\circ}{\mu}_2 = \overset{\circ}{g}_2(T) + RT \ln \overset{\circ}{p}_2 \qquad \text{(VI, 2a)}$$

Из уравнений (VI, 2) и (VI, 2a) получаем:

$$\mu_2 = \overset{\circ}{\mu}_2(T) + RT \ln \frac{p_2}{\overset{\circ}{p}_2} \qquad \text{(VI, 3)}$$

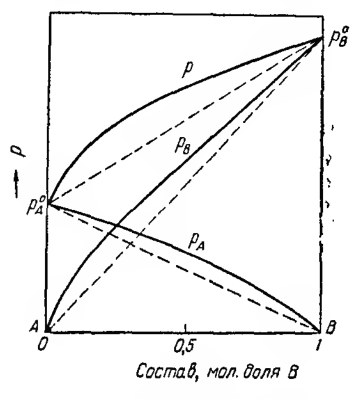


Рис. VI, 1. Полное и парциальные давления пара бинарного раствора.

При высоких температурах и, следовательно, давлениях насыщенный пар раствора не является идеальным газом, в этом случае химический потенциал компонента раствора будет определяться уравнением

$$\mu_2 = \overset{\circ}{\mu}_2(T) + RT \ln f_2/\overset{\circ}{f}_2 \qquad \text{(VI, 3a)}$$

аналогичным уравнению (VI, 3), в котором f_2 — парциальная летучесть второго компонента в растворе, а $\overset{\circ}{f}_2$ — летучесть этого же компонента в виде чистой жидкости при той же температуре.

§ 2. Закон Рауля. Идеальные растворы. Предельно разбавленные растворы

В простейшем случае зависимость парциального давления пара растворителя от состава бинарного раствора имеет следующий вид:

$$p_1 = \overset{\circ}{p}_1 x_1 = \overset{\circ}{p}_1 (1 - x) \qquad \text{(VI, 4)}$$

т. е. парциальное давление изображается на диаграмме $p - x$ прямой линией (см. рис. VI, 2).

Уравнению (VI, 4) можно придать иной вид:

$$\frac{\overset{\circ}{p}_1 - p_1}{\overset{\circ}{p}_1} = x \qquad (VI, 5)$$

Это уравнение показывает, что относительное понижение парциального давления пара растворителя равно мольной доле растворенного вещества (второго компонента). Уравнения (VI, 4) и (VI, 5) являются выражениями *закона Рауля* (1886). Закон Рауля, выраженный в форме уравнения (VI, 4), применим к таким растворам, насыщенный пар которых ведет себя как идеальный газ, причем лишь немногие растворы подчиняются с достаточной точностью этому закону при любых концентрациях (т. е. при значениях x, изменяющихся в интервале от 0 до 1).

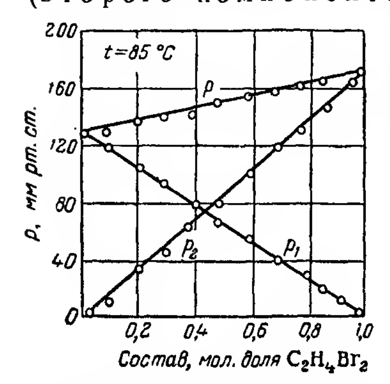


Рис. VI, 2. Давление пара раствора: дибромпропан—дибромэтан.

Обычно при повышении температуры (пока давление насыщенного пара относительно невелико) отклонения от закона Рауля в форме (VI, 4) уменьшаются. Но при достаточно высоких температурах, когда давление насыщенного пара раствора очень велико уравнение (VI, 4) становится неточным, так как возрастают отклонения пара от закона идеальных газов. В этих условиях термодинамические свойства газов целесообразно связывать не с давлением, а с летучестями f_i, и соответственно, закон Рауля выражать в форме уравнения

$$f_1 = \overset{\circ}{f}_1 x_1 = \overset{\circ}{f}_1 (1 - x) \qquad (VI, 4a)$$

аналогичного уравнению (VI, 4).

Растворы, следующие закону Рауля в форме уравнения (VI, 4a) при всех концентрациях и всех температурах, называются *идеальными* (*совершенными*) *растворами*, они являются предельным, простейшим типом жидких растворов.

Легко показать, что если для пара растворителя соблюдается уравнение (VI, 4a), то должно соблюдаться аналогичное уравнение для пара второго, растворенного компонента. Из уравнения (VI, 4a) получаем:

$$df_1 = \overset{\circ}{f}_1 d(1 - x) = -\overset{\circ}{f}_1 dx$$

Представим уравнение (V, 31) Гиббса — Дюгема в виде:

$$d \ln f_2 = -\frac{1-x}{x} d \ln f_1$$

Преобразовав его правую часть путем подстановки значения f_1 из уравнения (VI, 4a) и соответствующего выражения для df_1:

$$-\frac{1-x}{x} d \ln f_1 = -\frac{1-x}{x} \cdot \frac{df_1}{f_1} = \frac{1-x}{x} \cdot \frac{\overset{\circ}{f}_1 dx}{\overset{\circ}{f}_1 (1-x)} = \frac{dx}{x} \qquad (VI, 6)$$

получим:

$$d \ln f_2 = \frac{df_2}{f_2} = \frac{dx}{x}$$

откуда

$$\ln f_2 = \ln x + \ln k$$

или

$$f_2 = kx \qquad (VI, 7)$$

Если уравнение (VI, 4a) справедливо для всех концентраций (идеальный раствор), то уравнение (VI, 7) также справедливо для всех концентраций. При $x = 1$, очевидно, $f_2 = k = \overset{\circ}{f}_2$ и, следовательно

$$f_2 = \overset{\circ}{f}_2 x \qquad (VI, 8)$$

В неидеальных растворах $k \neq \overset{\circ}{f}_2$.

Для многокомпонентного идеального раствора:

$$f_i = \overset{\circ}{f}_i x_i \qquad (VI, 9)$$

При невысоких температурах, когда парциальные давления компонентов невелики и летучести компонентов достаточно близки к их парциальным давлениям, возвращаемся к выражениям (VI, 4) и (VI, 5) для первого компонента (закон Рауля), а уравнение (VI, 7) приобретает вид:

$$p_2 = kx \qquad (VI, 10)$$

Уравнение (VI, 10) выражает *закон Генри*: парциальное давление пара растворенного вещества пропорционально его мольной доле. Закон Генри найден опытным путем для растворов газов в жидкостях (Генри, 1803). Величина k называется *коэффициентом Генри*.

Из уравнений (VI, 7) и (VI, 8) вытекает, что в идеальном растворе при малых давлениях насыщенного пара (когда $f_2 = p_2$):

$$k = \overset{\circ}{p}_2; \qquad p_2 = \overset{\circ}{p}_2 x \qquad (VI, 10a)$$

Уравнения (VI, 4) и (VI, 10a) отражают свойства парциальных давлений идеальных растворов при малых давлениях. Совокупность этих уравнений носит название *объединенного закона Рауля — Генри*. В общем виде для многокомпонентного идеального

раствора при невысоких давлениях из уравнения (VI, 9) получим:

$$p_i = \overset{\circ}{p}_i x_i \qquad \text{(VI, 10б)}$$

Уравнения (VI, 4), (VI, 10а) и (VI, 10б) будут в дальнейшем изложении служить исходными для изучения термодинамических свойств идеальных растворов при небольших давлениях.

Полное давление пара идеального бинарного раствора, равное

$$p = p_1 + p_2 = \overset{\circ}{p}_1 (1-x) + \overset{\circ}{p}_2 x = \overset{\circ}{p}_1 - \left(\overset{\circ}{p}_1 - \overset{\circ}{p}_2\right) x \qquad \text{(VI, 11)}$$

является также линейной функцией мольной доли.

Примерами идеальных растворов могут служить смеси дибромпропан — дибромэтан (см. рис. VI, 2), бензол — толуол, бензол — дихлорэтан, гексан — октан и др., а также смеси изотопов.

Составы идеального раствора и его насыщенного пара различны, т. е. $y \neq x$. В данном случае легко найти связь между y и x. В самом деле, концентрация второго компонента в паре $y = p_2/p$. Подставив в это выражение значения p_2 из уравнения (VI, 10а) и значение p из уравнения (VI, 11) и введя обозначение $\overset{\circ}{p}_2/\overset{\circ}{p}_1 = a$, получим:

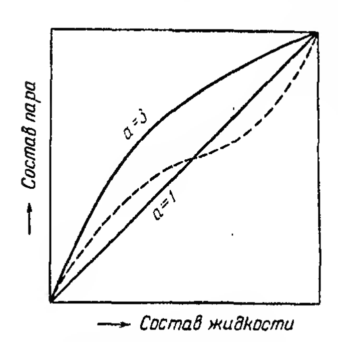


Рис. VI, 3. Составы жидкости и пара бинарного идеального раствора.

$$y = \frac{\overset{\circ}{p}_2 x}{\overset{\circ}{p}_1 + x\left(\overset{\circ}{p}_2 - \overset{\circ}{p}_1\right)} = \frac{ax}{1 + (a-1)x} \qquad \text{(VI, 12)}$$

Отсюда видно, что $y = x$ при всех концентрациях только в том случае, если $a = 1$, т. е. при равенстве давлений насыщенного пара обоих чистых компонентов.

На рис. VI, 3 схематически показана связь между y и x в идеальном бинарном растворе при некоторых значениях a (сплошные кривые). Следует отметить, что величина a и, следовательно, характер зависимости y от x могут сильно изменяться с температурой.

В реальных растворах уравнение (VI, 12) неприменимо и связь между y и x сложнее, чем связь, изображенная сплошными кривыми на рис. VI, 3. Кривая $y - x$ может пересекать диагональ (пунктирная кривая на рис. VI, 3).

Сочетая уравнения (VI, 3) и (VI, 10б) для случаев, когда пар — идеальный газ, или уравнения (VI, 3а) и (VI, 9) для пара — неидеального газа, получаем для химического потенциала компонента идеального жидкого раствора уравнение:

$$\mu_i = \overset{\circ}{\mu}_i (T) + RT \ln x_i \qquad \text{(VI, 13)}$$

совпадающее по форме с уравнением для химического потенциала μ_i идеальной газовой смеси. Аналогично многие термодинамические закономерности идеальных газовых смесей могут быть перенесены на идеальные растворы. Уравнением (VI, 13) можно заменить уравнение (VI, 10б) и использовать его как исходное при изучении термодинамических свойств идеальных растворов.

Во многих случаях давления пара растворителя при малых концентрациях остальных компонентов следуют закону Рауля и в растворах, не являющихся идеальными, т. е. в сильно разбавленных растворах. Для них, очевидно, выполняется уравнение (VI, 4), т. е. $p_1 = \overset{\circ}{p}_1 (1-x)$. Одновременно и обязательно выполняется и уравнение (VI,10) $p_2 = kx$, где $k \neq \overset{\circ}{p}_2$. Такие растворы называются *предельно разбавленными.*

Исходя из определения идеальных растворов, данного выше, можно показать (методами термодинамики), что при образовании идеальных растворов из чистых жидких компонентов теплота не поглощается и не выделяется, а объем раствора равен сумме объемов жидких компонентов (при растворении нет сжатия или расширения). Иначе говоря, энтальпия H и объем V идеальных растворов являются аддитивными свойствами:

$$\left.\begin{array}{ll} Q_p = \Delta H = 0; & H = \Sigma n_i \overset{\circ}{H}_i \\ \Delta V = 0; & V = \Sigma n_i \overset{\circ}{V}_i \end{array}\right\} \qquad \text{(VI, 14)}$$

Изложенные выше свойства идеальных растворов совпадают с теми, которые можно предвидеть (см. стр. 158) для смесей компонентов с равными внутренними давлениями, молекулярные силовые поля которых (компонентов) равны и не изменяются при смешении. Таким образом, идеальные растворы обнаруживают наиболее простые соотношения как для экспериментально изучаемых свойств, так и с точки зрения молекулярных взаимодействий.

§ 3. Реальные растворы. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля

Закон Рауля не выполняется для реальных растворов. Парциальные давления (или летучести) этих растворов больше или меньше давлений (или летучестей) паров идеальных растворов. Отклонения от закона Рауля в первом случае называются *положительными* (общее давление пара больше аддитивной величины), а во втором случае — *отрицательными* (общее давление пара меньше аддитивной величины).

Примерами растворов с положительными отклонениями от законов Рауля могут служить растворы:

Азот — кислород	Четыреххлористый углерод — бензол
Ацетон — сероуглерод	Четыреххлористый углерод — толуол
Ацетон — этиловый спирт	Четыреххлористый углерод — хлороформ
Бензол — ацетон	Этиловый спирт — этиловый эфир
Вода — метиловый спирт	

На рис. VI, 4 изображена диаграмма $p - x$ для одного из этих растворов (бензол — ацетон). При малых концентрациях бензола ($x<0,1$) давление насыщенного пара ацетона (растворителя) подчиняется закону Рауля, а давление насыщенного пара растворенного вещества — бензола подчиняется закону Генри. Это область предельно разбавленных растворов. При малых концентрациях ацетона (в левой части диаграммы) отчетливо выраженной области предельно разбавленных растворов не наблюдается.

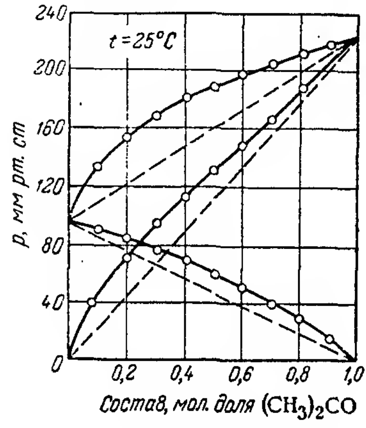


Рис. VI, 4. Давление пара системы $C_6H_6-(CH_3)_2CO$.

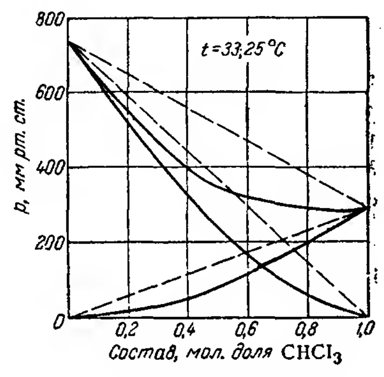


Рис. VI, 5. Давление пара системы $(C_2H_5)_2O-CHCl_3$.

К растворам с отрицательными отклонениями от законов Рауля относятся, например, растворы:

Вода — азотная кислота	Хлороформ — ацетон
Вода — хлористый водород	Хлороформ — бензол
Уксусная кислота — пиридин	Хлороформ — этиловый эфир

Диаграмма давления пара раствора хлороформ — этиловый эфир показана на рис. VI, 5.

Область предельно разбавленных растворов заметна в интервале малых концентраций хлороформа ($x<0,05$) и в интервале малых концентраций этилового эфира [$(1-x)<0,1$]. Давления пара растворенного вещества в этих интервалах меньше давлений идеальных растворов $(k<p_2^\circ)$.

Величины общего давления p в этих системах изменяются монотонно с изменением величины x. Если отклонения от закона идеальных растворов велики, то кривая общего давления пара проходит через максимум или минимум. Чем ближе между собой давления насыщенного пара чистых жидкостей, тем меньшие положительные

или отрицательные отклонения парциальных давлений от закона Рауля вызывают появление экстремума на кривой общего давления.

Положительные и отрицательные отклонения реальных растворов от закона Рауля обусловлены разными факторами. Если разнородные молекулы в растворе взаимно притягиваются с меньшей силой, чем однородные, то это облегчает переход молекул из жидкой фазы в газовую (по сравнению с чистыми жидкостями) и будут наблюдаться положительные отклонения от закона Рауля. Усиление взаимного притяжения разнородных молекул в растворе (сольватация, образование водородной связи, образование химического соединения) затрудняет переход молекулы в газовую фазу и поэтому будут наблюдаться отрицательные отклонения от закона Рауля.

Процессы взаимного удаления однородных молекул при образовании раствора сопровождаются поглощением теплоты, поэтому в первом случае теплота смешения чистых компонентов будет положительной. Во втором случае, при более сильных взаимодействиях разнородных молекул, указанных выше, теплота смешения компонентов будет отрицательной. Таким образом, знак отклонения от закона Рауля и знак теплоты смешения должны в общем случае совпадать. Такое совпадение, как правило, наблюдается.

Следует иметь в виду, что факторы, вызывающие положительные и отрицательные отклонения, могут действовать в растворе одновременно, поэтому наблюдаемые отклонения часто являются результатом наложения противоположных по знаку отклонений. Одновременное действие противоположных факторов особенно наглядно проявляется в растворах, в которых знак отклонений от закона Рауля — Генри изменяется с изменением концентрации.

Изменение знака отклонения от закона Рауля — Генри наблюдается, например, в растворе пиридин — вода при 79° С (рис. VI, 6). В интервале концентраций пиридина $(1-x)=0\div0,59$ наблюдаются положительные, а при бо́льших концентрациях — отрицательные отклонения от закона Рауля. Очевидно, что концентрации пиридина $(1-x)=0,59$ парциальное давление пиридина имеет значение, соответствующее идеальному раствору. По-видимому, значение парциального давления воды при $x=0,96$ также соответствует идеальному раствору.

Наблюдаются также изменения знака теплоты смешения с изменением состава (растворы хлороформа в спиртах, водные растворы этилового спирта при $t\geqslant50°$ С). Это иллюстрирует рис. VI, 7, на котором показана зависимость от состава раствора теплоты образования одного килограмма раствора $C_2H_5OH-H_2O$ из компонентов при разных температурах. При 50° С раствор с 70% спирта, а при 80° С раствор с 34% спирта образуются без поглощения или

выделения теплоты, т. е. при этом содержании спирта происходит изменение знака теплоты смешения компонентов.

Из сказанного, между прочим, вытекает, что отсутствие отклонения от закона Рауля или равенство нулю теплоты смешения при

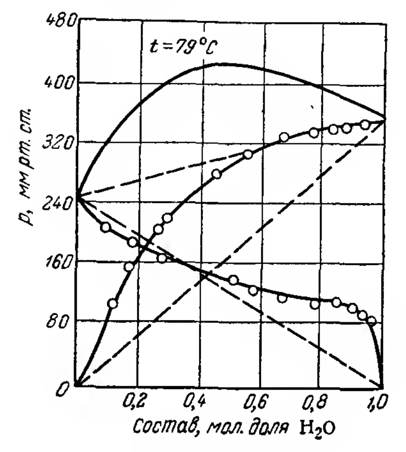


Рис. VI, 6. Давление пара системы $C_5H_5N—H_2O$.

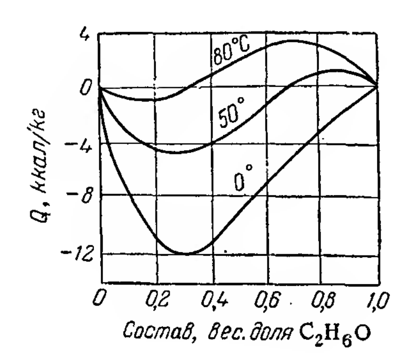


Рис. VI, 7. Теплота образования растворов $C_2H_5OH—H_2O$.

образовании раствора одного какого-либо состава не являются признаками того, что данные компоненты при смешении образуют идеальные растворы.

§ 4. Диаграммы равновесия жидкость—пар в бинарных системах. Первый закон Коновалова. Фракционная перегонка

На рис. VI, 2, 4, 5 и 6 общее давление пара бинарного раствора было представлено как функция состава раствора. В качестве аргумента можно также использовать состав пара, определяемый кривыми парциальных давлений и отличающийся от состава жидкого раствора. Таким путем можно получить вторую кривую того же свойства системы — общего давления насыщенного пара раствора в зависимости от другого аргумента — состава пара.

На рис. VI, 8 изображена схематическая диаграмма — изотерма равновесия бинарный раствор — пар. Любая точка на плоскости диаграммы характеризует валовый состав системы (координата x) и давление (координата p) и называется *фигуративной точкой*. Верхняя кривая отображает зависимость давления насыщенного пара от состава жидкости, а нижняя кривая — зависимость давления насыщенного пара от состава пара. Этими кривыми плоскость диаграммы разделяется на три поля. Верхнее поле охватывает значения x и p, при которых существует только одна жидкая

фаза — раствор переменного состава. Нижнее поле отвечает газовой смеси переменного состава. Любая фигуративная точка в верхнем и нижнем полях изображает состояние одной реально существующей фазы. Поле, заключенное между двумя кривыми, соответствует двухфазной системе. Система, давление и состав которой отображает фигуративная точка, находящаяся в этом поле, состоит из двух фаз—раствора и насыщенного пара. Состав этих фаз определяется координатами точек, лежащих на пересечении изобары, проходящей через фигуративную точку системы с кривыми давления пара. Например, система, характеризуемая фигуративной точкой k, состоит из двух равновесных фаз, состав которых определяется точками a и b. Точка a, лежащая на нижней кривой, характеризует состав насыщенного пара, а точка b, лежащая на верхней кривой, — состав раствора. Нижняя кривая называется ветвью пара, верхняя кривая — ветвью жидкости.

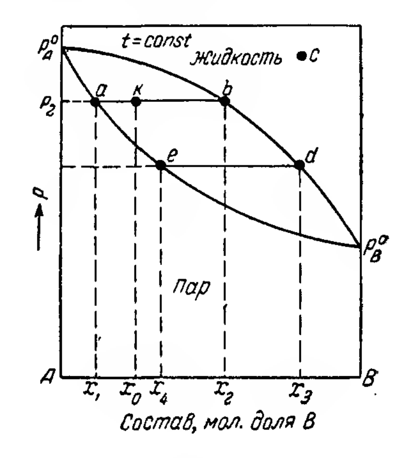


Рис. VI, 8. Диаграмма состав — давление бинарной системы.

Количества (массы) сосуществующих жидкой и парообразной фаз могут быть определены графически.

Возьмем один моль исходного раствора, в котором мольная доля компонента В равна x_0. На диаграмме $p—x$ при давлении p_2 системе будет соответствовать фигуративная точка k, а паровой и жидкой фазам — соответственно точки a и b. Мольные доли компонента В в паровой и жидкой фазах будут равны соответственно x_1 и x_2. Пусть масса (число молей) пара равна m, тогда число молей жидкости будет равно $(1 - m)$.

Очевидно, что масса компонента В в исходном растворе должна быть равна сумме его масс в паре и жидкости, т. е.

$$x_0 = mx_1 + (1 - m)\, x_2$$

Определив отсюда отношение масс двух фаз, находим:

$$\frac{m}{1 - m} = \frac{x_2 - x_0}{x_0 - x_1} \qquad \text{(VI, 15)}$$

Разности $x_2—x_0$ и $x_0—x_1$ равны отрезкам, на которые прямая ab, соединяющая точки фаз, делится фигуративной точкой системы k. Таким образом, массы сосуществующих фаз обратно пропорциональны отрезкам, на которые фигуративная точка системы делит прямую, соединяющую фигуративные точки фаз.

Это правило по своей форме совпадает с *правилом рычага* в механике и под тем же названием широко применяется для определения масс сосуществующих фаз с помощью различных диаграмм, отражающих равновесия в гетерогенных системах.

При изотермическом сжатии ненасыщенного пара состава x_1 фигуративная точка системы движется вверх по вертикали, конденсация пара начинается в точке a (рис. VI, 8) при давлении p_2. Первые капли жидкости имеют состав x_2; образовавшаяся жидкость содержит меньше компонента A, чем конденсирующийся пар.

При изотермическом уменьшении давления жидкость состава x_3 (фигуративная точка c) начнет испаряться в точке d, давая пар состава x_4 (точка e); образовавшийся пар содержит больше компонента А, чем испаряющаяся жидкость. Следовательно, в паре всегда преобладает по сравнению с равновесной с ним жидкостью компонент А, прибавление которого к системе, как это видно из диаграммы, увеличивает полное давление пара.

На основании сказанного легко можно сделать следующее заключение: насыщенный пар по сравнению с равновесным раствором относительно богаче тем компонентом, добавление которого к системе повышает полное давление пара. Это — *первый закон Коновалова* (1881), являющийся справедливым для всех устойчивых растворов.

Рассмотрим более подробно явления испарения и конденсации растворов с помощью изобарной диаграммы температура кипения — состав раствора.

Диаграммы $t_{\text{кип}} — x$ можно построить по экспериментальным данным, или имея ряд изотермических диаграмм $p — x$. На каждой диаграмме $p — x$, построенной при определенной температуре, находят составы сосуществующих раствора и пара при заданном (одинаковом для всех диаграмм) давлении. По полученным из всех изотерм $p — x$ данным для определенного давления строят одну изобарную диаграмму $t_{\text{кип}} — x$.

Диаграмма $t_{\text{кип}} — x$ показана схематически на рис. VI, 9. Так как компонент А с более высокими давлениями пара p_A (рис. VI, 8) имеет при данном давлении более низкую температуру кипения (t°_A), то диаграмма $t_{\text{кип}} — x$ имеет зеркально-подобный вид по отношению к диаграмме $p — x$ (имеется только качественное подобие).

Верхнее поле на диаграмме $t_{\text{кип}} — x$ отвечает пару, а нижнее — жидкости. Верхняя кривая — ветвь пара, а нижняя кривая — ветвь жидкости.

Пользуясь рис. VI, 9, проследим за ходом фракционной перегонки раствора двух жидкостей. Исходную смесь состава x_1 нагреваем при постоянном внешнем давлении до кипения (точка a_1), первые порции пара, которым отвечает точка b_1, имеют состав x_2. При испарении изменится состав жидкости (точка a_2) и пара (точка b_2). Конденсация этого пара дает первую жидкую фракцию (первую фракцию «конденсата») состава x'_2. При дальнейшем испарении составы жидкости и пара снова изменятся, получится вторая жидкая фракция состава x''_2 и т. д. Последовательные порции пара, образующиеся таким путем, изображаются точками, лежащими на верхней кривой вправо от точки b_1 вплоть до конца кривой в точке t°_B. Составы жидких фракций, полученных при конденсации этих порций пара, определяются точками x'_2, x''_2 и т. п.,

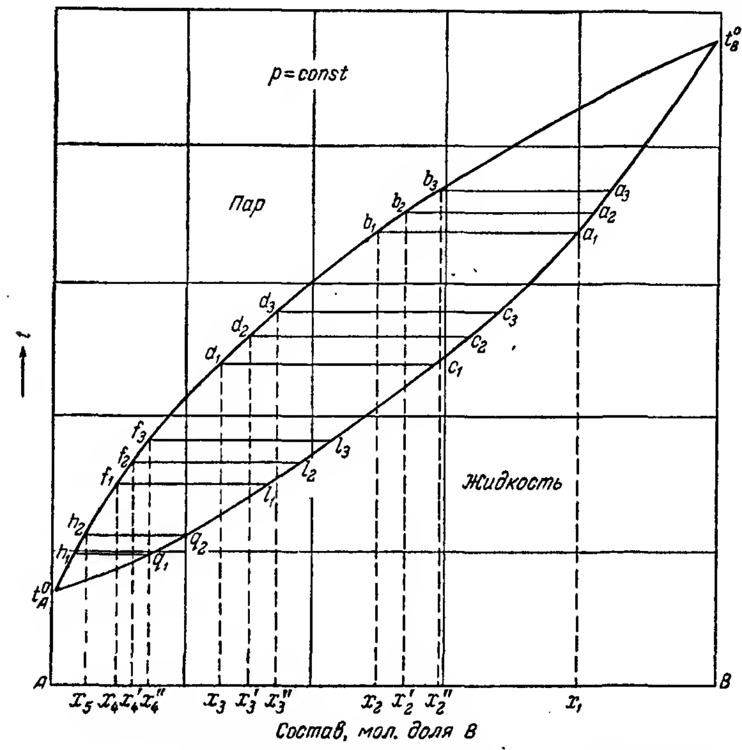


Рис. VI, 9. Диаграмма температура кипения — состав бинарной системы.

лежащими как влево, так и вправо от точки x_1, т. е. содержание компонента В в них изменяется от x'_2 до 1 (средний состав этих фракций равен составу x_1 исходного раствора).

Нагревая одну из сконденсированных фракций, например x''_2, до кипения в точке c_1, получаем первые порции пара, которым отвечает точка d_1 (состав x_3). Затем, как описано выше, получаем первую фракцию конденсата (состав x'_3) и дальнейшие фракции вплоть до чистого компонента В.

Повторяя те же операции, начиная с фракции состава x''_3, а затем x''_4, получаем серии порций паров, которым отвечают точки

$f_1, f_2, \ldots h_1, h_2, \ldots$, и серии соответствующих фракций конденсата. Соединяя близкие по составу фракции последовательных перегонок и повторяя фракционирование, постепенно увеличиваем массы крайних фракций конденсата и уменьшаем массы средних фракций и, в конце концов, приходим к чистым компонентам A и B.

В дефлегмационных и ректификационных колонках последовательные перегонки объединены в один автоматизированный процесс, приводящий к разделению компонентов жидкого раствора (*ректификация*).

§ 5. Температура кипения растворов нелетучих веществ. Эбуллиоскопия

Рассмотренные закономерности для давления насыщенного пара в приложении к разбавленным растворам **н е л е т у ч и х** веществ дают возможность вычислить температуру кипения раствора.

Жидкость начинает кипеть, когда давление ее насыщенного пара становится равным внешнему давлению. Так как пар раствора нелетучего вещества содержит лишь чистый растворитель, то, в соответствии с законом Рауля, давление насыщенного пара такого раствора будет всегда меньше давления насыщенного пара чистого растворителя при той же температуре. На рис. VI, 10 схематически изображены зависимости давления насыщенного пара чистого растворителя (AB) и растворов разной концентрации ($A'B'$ и $A''B''$) от температуры. Как видно из рисунка, температура кипения раствора T', отвечающая точке C' пересечения кривой $A'B'$ с изобарой внешнего давления p_0, всегда выше температуры кипения растворителя T_0 при том же давлении (точка C). Разность $\Delta T = T - T_0$, очевидно, тем больше, чем больше мольная доля x растворенного вещества в растворе. Пусть раствор настолько разбавлен, что он подчиняется закону Рауля (предельно разбавленный раствор). Найдем количественную зависимость ΔT от концентрации раствора при давлении насыщенного пара раствора, равном постоянному внешнему давлению: $p_1 = p_1^{\circ} x_1 = P_0 = \text{const}$. Логарифмируя и затем дифференцируя это уравнение, получаем (при $P_0 = 1$ *атм*).

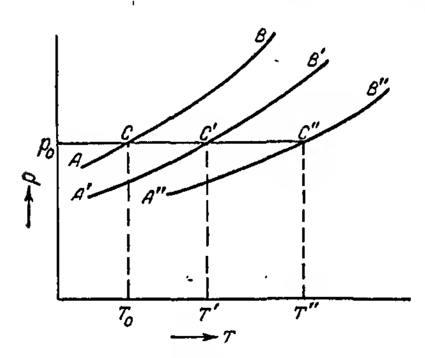


Рис. VI, 10. Повышение температуры кипения раствора.

$$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{d\ln p_1^{\circ}}{dT} + \frac{d\ln x_1}{dT} = \frac{d\ln P_0}{dT} = 0$$

Отсюда в соответствии с уравнением Клапейрона—Клаузиуса (IV, 57):

$$\frac{d\ln p_1^{\circ}}{dT} = \frac{\lambda_{\text{исп}}}{RT^2} = -\frac{d\ln x_1}{dT} = -\frac{d\ln(1-x)}{dT}$$

Интегрируем это уравнение, принимая $\lambda_{\text{исп}} = \text{const}$ в небольшом интервале температур, от нормальной температуры кипения T_0 чистого растворителя ($x=0$) до искомой температуры кипения T раствора с концентрацией растворителя $(1-x)$:

$$\ln(1-x) = -\frac{\lambda_{\text{исп}}(T - T_0)}{RT_0T} \qquad \text{(VI, 16)}$$

Учитывая, что x — малая величина, можно разложить $\ln(1-x)$ в ряд:

$$-\ln(1-x) = x + \frac{x^2}{2} + \cdots$$

и ограничиться первым членом разложения. Одновременно, так как разность $(T_0 - T)$ мала, можно считать TT_0 в уравнении (VI, 16) равным T_0^2. Тогда уравнение (VI, 16) приобретает следующий вид:

$$x = \frac{\lambda_{\text{исп}}(T - T_0)}{RT_0^2}$$

Отсюда искомая величина $\Delta T = T - T_0$ (повышение температуры кипения):

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\lambda_{\text{исп}}} x \qquad \text{(VI, 17)}$$

Так как $\lambda_{\text{исп}} = L_1 M_1$ (L_1 — удельная теплота испарения растворителя, M_1 — его молекулярный вес), а мольная доля растворенного вещества в разбавленных растворах $x_2 \ll x_1$ и $n_2 \ll n_1$, то

$$x = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2 M_1}{w_1}$$

(w_1 — масса растворителя) и уравнение (VI, 17) принимает вид:

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{L_1 w_1} n_2 \qquad \text{(VI, 18)}$$

Если $w_1 = 1000$ *г*, то $n_2 = w_2/M_2 = m$ (моляльность раствора). Подставив эти значения в уравнение (VI, 18) и полагая

$$\frac{R}{w_1} = \frac{1{,}986}{1000} \approx 0{,}002$$

получим:

$$\Delta T = \frac{0{,}002T_0^2}{L_1} m = Em = E\frac{w_2}{M_2} \qquad \text{(VI, 19)}$$

Величина

$$E = \frac{0{,}002T_0^2}{L_1} \qquad \text{(VI, 20)}$$

постоянна для определенного растворителя и носит название *эбуллиоскопической постоянной.* Она не зависит от природы растворенного вещества. Формально эта величина равна повышению температуры кипения раствора одного моля вещества в 1000 *г* растворителя ($m=1$) и называется также *молекулярным повышением температуры кипения.* В действительности, уравнение (VI, 19) перестает быть правильным при значении m, приближающемся к единице, из-за введенных математических упрощений и отклонений от закона Рауля. В табл. VI, 1 приведены значения эбуллиоскопических постоянных некоторых жидкостей.

Таблица VI,1

Эбуллиоскопические постоянные некоторых жидкостей[1]

Растворитель	$T_{кип}$, °K при 1 *атм*	L *кал/г*	E вычислено по (VI, 20)	E из опыта по (VI, 19)
Вода	373,2	539,7	0,513	0,529
Метиловый спирт	337,9	267,5	0,83	0,84
Этиловый спирт	351,4	204,0	1,21	1,2
Ацетон	329,2	122,1	1,762	1,48
Этиловый эфир	307,8	120,37	2,25	2,4
Бензол	353,3	94,5	2,62	2,61—2,64
Хлороформ	334,4	59,0	3,802	3,760
Четыреххлористый углерод	351,7	46,4	5,64	5,5
Камфора	477,2			6,09

Уравнение (VI, 19) дает возможность вычислить молекулярный вес растворенного вещества M_2, если известно повышение температуры кипения ΔT раствора определенной весовой концентрации. Метод определения молекулярного веса по уравнению (VI, 19) называется обычно *эбуллиоскопией* * (более точным является термин *эбуллиометрия*).

§ 6. Второй закон Коновалова. Азеотропные растворы

Значительные положительные или отрицательные отклонения растворов от закона идеальных растворов приводят, как указывалось выше (стр. 180), к появлению максимума (рис. VI, 11) или

* Греческое слово «эбуллиоскопия» означает «наблюдение кипения».

соответственно минимума (рис. VI, 12) * на кривой полного давления пара **.

Д. П. Коновалов установил (1881), что экстремумы на кривых полного давления пара (или температур кипения) отвечают такому равновесию раствора и насыщенного пара, при котором составы обеих фаз одинаковы (*второй закон Коновалова*).

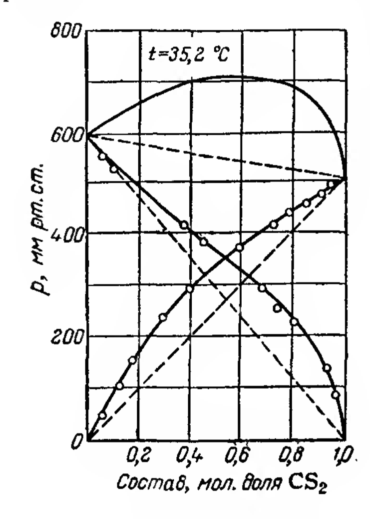


Рис. VI, 11. Давление пара системы сероуглерод — метилаль.

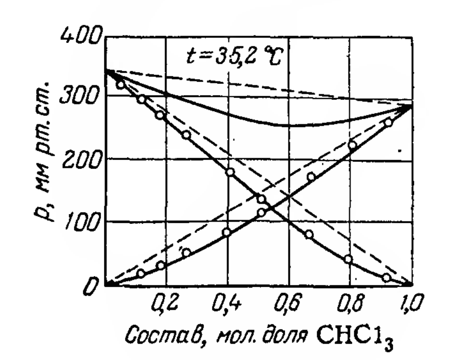


Рис. VI, 12. Давление пара системы ацетон — хлороформ.

Для доказательства второго закона Коновалова используем уравнение Гиббса—Дюгема (V, 31а). Согласно этому уравнению

$$(1-x)\, d \ln p_1 = -x\, d \ln p_2$$

или

$$(1-x) \frac{dp_1}{p_1} = -x \frac{dp_2}{p_2}$$

откуда

$$dp_1 = -\frac{x}{1-x} \cdot \frac{p_1}{p_2}\, dp_2$$

Так как по закону Дальтона

$$p_2 = yp \quad \text{и} \quad p_1 = (1-y)\, p$$

[где $(1-y)$ и y — мольные доли компонентов в насыщенном паре], то

$$dp_1 = -\frac{x(1-y)}{(1-x)\, y}\, dp_2$$

* В системе ацетон — хлороформ отклонения от закона Рауля невелики, но незначительное различие давлений пара чистых жидкостей (345 *мм* и 290 *мм*) обусловливает появление минимума общего давления.

** Изобарные диаграммы температура кипения — состав имеют обратный вид: максимуму общего давления соответствует минимум температуры кипения и наоборот.

Полное давление есть сумма парциальных давлений. Следовательно:

$$dp = dp_1 + dp_2$$

Подставив в это равенство значение dp_1 из предыдущего выражения, получим:

$$dp = \left[1 - \frac{x(1-y)}{(1-x)y}\right] dp_2$$

Делим обе части уравнения на dx и приводим члены в скобке к общему знаменателю:

$$\frac{dp}{dx} = \frac{(1-x)y - x(1-y)}{(1-x)y} \cdot \frac{dp_2}{dx} = \frac{y-x}{(1-x)y} \cdot \frac{dp_2}{dx} \qquad \text{(a)}$$

Точки экстремума на кривых отвечают условию $dp/dx=0$, т. е. должно быть:

$$\frac{y-x}{(1-x)y} \cdot \frac{dp_2}{dx} = 0$$

Так как dp_2/dx для устойчивых * систем всегда положительно (с ростом концентрации x второго компонента всегда растет его парциальное давление p_2), то предыдущее равенство может соблюдаться лишь при условии $y=x$. Следовательно, $dp/dx=0$ при условии, если $y=x$, что доказывает второй закон Коновалова.

Уравнение (а) легко использовать и для доказательства первого закона Коновалова. Действительно, если при добавлении в раствор второго компонента (увеличивается значение x) полное давление пара увеличится, т. е. $dp/dx>0$, то из уравнения (а) следует (так как $dp_2/dx>0$), что $y>x$, т. е. в паре концентрация компонента, повышающего давление пара, больше, чем в растворе.

По второму закону Коновалова на диаграммах давления пара или температуры кипения растворов, имеющих экстремумы, обе кривые — кривая пара и кривая жидкости — должны касаться в точке экстремума. Соответствующие диаграммы температура кипения — состав имеют вид, показанный на рис. VI, 13 и VI, 14. Эти диаграммы можно представить как бы составленными из двух частей, каждая из которых аналогична диаграмме, показанной на рис. VI, 9.

С раствором, состав которого отвечает экстремуму на кривых давления пара или температур кипения, находится в равновесии пар такого же состава. Очевидно, что **состав таких растворов при перегонке не меняется и они кипят при постоянной температуре**. Такие растворы называются *азеотропными* (нераздельно-кипящими).

В табл. VI, 2 приведены температуры кипения некоторых азеотропных растворов.

Очевидно, что разделение азеотропного раствора (его называют также *азеотропом*) на чистые компоненты путем фракционированной перегонки невозможно.

* О неустойчивых состояниях см. стр. 347.

Таблица VI, 2

Азеотропные (нераздельно-кипящие) растворы

Компоненты A	Компоненты B	Точки кипения A	Точки кипения B	Точки кипения азеотропа	Состав азеотропа вес. % B
Минимум температур кипения					
H_2O	C_2H_5OH	100	78,30	78,15	95,57
H_2O	н-C_3H_7OH	100	97,19	87,72	71,69
$(CH_3)_2CO$	CS_2	56,25	46,25	39,25	67
$CHCl_3$	C_2H_5OH	61,2	78,2	59,3	6,8
Максимум температур кипения					
H_2O	HCl	100	−85	110	20,3
H_2O	HJ	100	−34	127	57
H_2O	HNO_3	100	86	120,5	68
H_2O	$HClO_4$	100	110	203	71,6

В случае азеотропа с минимумом температуры кипения (рис. VI, 13) фракционированная перегонка или ректификация раствора любого состава приведет к концентрированию в остатке

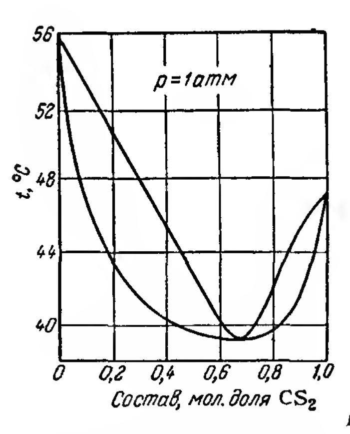


Рис. VI, 13. Диаграмма температура кипения — состав бинарной смеси с минимумом температуры кипения (ацетон — сероуглерод).

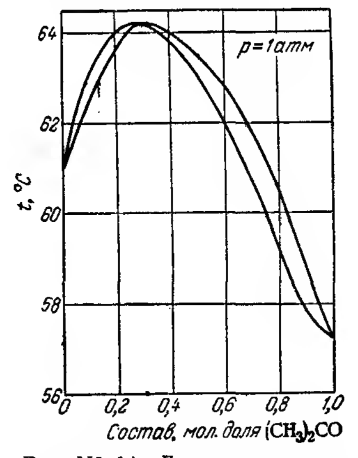


Рис. VI, 14. Диаграмма температура кипения — состав бинарной смеси с максимумом температуры кипения (хлороформ — ацетон).

одного из компонентов (в зависимости от того, по какую сторону от минимума лежал состав исходного раствора). В конденсате будет азеотропный раствор.

В случае азеотропа с максимумом температуры кипения (рис. VI, 14) ректификация раствора приведет к обратным сравни-

тельно с рассмотренными выше результатам: нераздельно-кипящий раствор останется в колбе, а в приемнике соберется чистый компонент.

Азеотропные растворы могут быть в отдельных случаях разделены на чистые компоненты химическими методами. Возможно улучшить разделение с помощью перегонки при пониженном (или повышенном) давлении.

Так, при понижении давления до 100 *мм рт. ст.* над раствором $C_2H_5OH—H_2O$ содержание спирта в азеотропе увеличивается до 99,6% (мольных); температура кипения азеотропа при этом снижается до 34,2° С.

Другим способом разделения азеотропного раствора путем перегонки является прибавление третьего компонента. Так, тот же азеотропный раствор спирта с водой при добавлении бензола образует двуслойную систему, кипящую при 64,9° С и давлении 1 *атм*. Остаток после отгонки бензольного раствора является абсолютным спиртом.

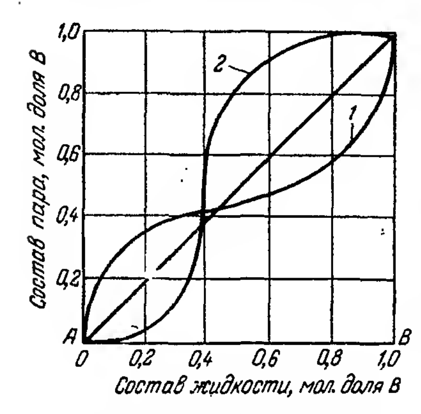


Рис. VI, 15. Изобары $x-y$: *1* — раствор $C_6H_6—C_2H_5OH$; *2* — раствор $H_2O—HNO_3$.

В соответствии со вторым законом Коновалова на диаграмме состав жидкого бинарного раствора — состав насыщенного пара ($x-y$) имеется точка, где $y=x$. Эти графики могут быть построены как при постоянной температуре (изотермы), так и при постоянном давлении (изобары).

На рис. VI, 15 изображены изобары $x-y$ для системы бензол—этиловый спирт (минимум температуры кипения, азеотроп — в дистилляте) и вода — азотная кислота (максимум температуры кипения, азеотроп — в остатке). Состав азеотропа в этих системах определяется точкой пересечения кривой $x-y$ с диагональю диаграммы.

§ 7. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Перегонка с водяным паром

Если положительные отклонения парциальных давлений пара раствора от закона Рауля велики и превосходят некоторую критическую величину, то возникает новое явление — расслаивание раствора на две несмешивающиеся жидкие фазы разного состава (ограниченная взаимная растворимость жидкостей).

На рис. VI, 16 изображена зависимость относительного парциального давления p_1/p_1° первого компонента (A) от состава раствора (x). Каждая кривая является изотермой, которой соответствует определенное значение некоторого параметра β, увеличивающегося с понижением температуры.

При β=0 раствор является идеальным и зависимость p_1/p_1° от мольной доли x является линейной в соответствии с законом Рауля. Если данный раствор обладает положительными отклонениями от закона Рауля, то β>0; по мере понижения температуры величина β растет, отклонения увеличиваются и изотермы на рис. VI, 16 становятся все более выпуклыми. При некоторой температуре, которой отвечает определенное—критическое значение* параметра β, изотерма имеет горизонтальную касательную, а при более низких температурах ($\beta>\beta_{кр}$) она проходит через минимум и максимум (пунктирная кривая). В соответствующем интервале концентраций $a \div b$ гомогенный раствор неустойчив и не может образоваться**. Наблюдается **разрыв растворимости** или **ограниченная взаимная растворимость двух жидкостей**. Жидкость A растворяется в жидкости B в количестве 10% (мольных), а жидкость B в жидкости A — в количестве 4% (мольных). Системы промежуточного состава состоят из двух равновесных жидких слоев, имеющих указанные концентрации.

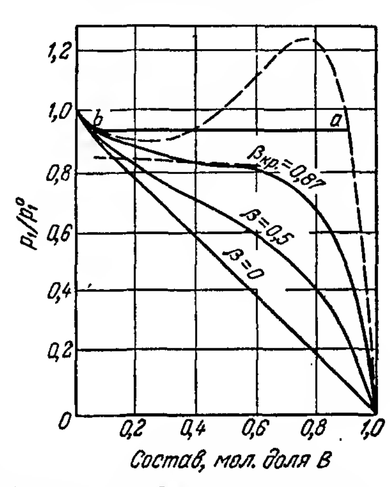


Рис. VI, 16. Зависимость относительного парциального давления компонента от состава раствора.

С ростом температуры границы растворимости, как правило, сближаются (раствор приближается к идеальному) и интервал расслаивания уменьшается. Во многих случаях можно достичь такой температуры, выше которой жидкости смешиваются во всех отношениях. Эта температура называется *верхней критической температурой растворения* (смешения) жидкостей. Наблюдаются в некоторых случаях и *нижние критические температуры* растворения.

На рис. VI, 17 изображено равновесие двух жидких фаз в системе аналин — гексан. Кривая и ось абсцисс ограничивают

* Для разных растворов $\beta_{кр}$ имеет различное значение. В регулярных растворах $\beta=b$ [см. уравнение (VII, 51б), стр. 236] и $b_{кр}=0,87$.

** Неустойчивость связана с тем, что парциальное давление пара компонента, а следовательно, и его химический потенциал в некотором интервале концентраций **падают** с увеличением мольной доли этого компонента в растворе. Устойчивое равновесие фазы в таком случае невозможно (см. стр. 90).

13 Зак. 1505

гетерогенную двухфазную область, которая оканчивается в критической точке растворения (60° С и $x_{C_6H_{14}} = 0{,}45$).

Если взаимная растворимость двух жидкостей очень мала (практически взаимно нерастворимые жидкости), то давление пара каждого компонента над смесью близко к давлению пара чистой жидкости, а полное давление пара равно сумме давлений пара двух чистых жидкостей (при этой же температуре):

$$p = p_1^\circ + p_2^\circ \qquad \text{(VI, 21)}$$

Температура кипения смеси двух взаимно нерастворимых жидкостей ниже температур кипения отдельных составных частей. Состав пара не зависит от валового состава жидкости, так как мольные доли компонентов в паре $(1 - y)$ и y определяются как отношения постоянных при данной температуре величин p_1° и p_2°:

$$1 - y = \frac{p_1^\circ}{p_1^\circ + p_2^\circ}; \qquad y = \frac{p_2^\circ}{p_1^\circ + p_2^\circ} \qquad \text{(VI, 22)}$$

Рис. VI, 17. Ограниченная растворимость в системе $C_6H_5NH_2$—C_6H_{14}.

Таким образом, малолетучая жидкость может быть переведена в пар при температуре более низкой, чем температура ее кипения, путем совместного кипения с несмешивающейся и химически не взаимодействующей с ней более летучей жидкостью. С этой целью используют *перегонку с водяным паром*. Для повышения выхода можно использовать перегретый водяной пар, применение которого дает возможность нагреть перегоняемое вещество до более высокой температуры и увеличить давление его насыщенного пара, а следовательно, согласно уравнению (VI, 22) и мольную долю его в перегоняемой смеси.

Рассмотрим перегонку с водяным паром миристиновой кислоты ($C_{13}H_{27}COOH$). Давление насыщенного пара миристиновой кислоты при 200° С равно 14,5 *мм рт. ст.* Пропуская над кислотой перегретый водяной пар при 200° С и 740 *мм рт. ст.*, получаем смесь паров при тех же давлении и температуре. При этом мольные доли $(1-y)$ водяного пара и мольные доли y кислоты составляют:

$$(1 - y) = \frac{740 - 14{,}5}{740} = 0{,}980; \qquad y = \frac{14{,}5}{740} = 0{,}020$$

В конденсате получают следующие весовые количества компонентов (на моль смеси паров):

Воды . . . . . . $w_1 = (1 - y)M_1 = 0{,}980 \cdot 18 = 16{,}64$ *г*

Кислоты . . . . $w_2 = yM_2 = 0{,}020 \cdot 228 = 4{,}56$ *г*

Для перегонки 1 *кг* кислоты необходимо перегнать $\frac{16{,}64}{4{,}56} = 3{,}65$ *кг* воды (и перегреть пар до 200° С).

§ 8. Активности компонентов раствора

Сравнение уравнений для химического потенциала компонентов реального раствора (VI, 3): $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i/p_i^\circ$ (пар — идеальный газ) и (VI, 3a): $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln f_i/f_i^\circ$ (пар — реальный газ) с уравнением для химического потенциала компонента в идеальном растворе (VI, 13): $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln x_i$ показывает, что отношение p_i/p_i° (или f_i/f_i°) играет такую же роль в уравнениях для реального раствора, что мольная доля компонента x_i — в уравнениях для идеального раствора. Это отношение называется *термодинамической активностью* компонента раствора (или, сокращенно, активностью компонента) и обозначается через a_i. Таким образом, в том случае, когда пар — идеальный газ:

$$a_i \equiv p_i/p_i^\circ \qquad \text{(VI, 23)}$$

в том случае, когда пар — реальный газ:

$$a_i \equiv f_i/f_i^\circ \qquad \text{(VI, 23a)}$$

Вводя в уравнения (VI, 3) и (VI, 3a) величину активности, им можно придавать следующий вид:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i \qquad \text{(VI, 24)}$$

Это уравнение является выражением химического потенциала любого неидеального раствора. Используя уравнение (VI, 24), можно для любого реального раствора получить конкретные термодинамические уравнения, которые будут иметь тот же вид, что и соответствующие уравнения для идеального раствора, причем место мольной доли компонента x_i будет занимать его активность a_i.

При наличии разных значений химического потенциала компонента в различных частях изотермической системы компонент переходит (путем диффузии и другими способами) из части системы с бо́льшим значением химического потенциала в часть, где эта величина имеет меньшее значение. Очевидно, что в идеальных растворах (газовых или жидких и в какой-то мере в твердых) в соответствии с уравнением (VI, 13) компонент самопроизвольно переходит от части раствора с большей концентрацией этого компонента в часть с меньшей концентрацией. В реальных системах, в соответствии с уравнением (VI, 24), компонент переходит в направлении меньших величин a_i. При равновесии эти величины равны во всех частях раствора в одном растворителе, между которыми

возможно свободное перемещение компонента (отсутствие непроницаемых для компонента перегородок).

В соответствии с уравнениями (VI, 3) и (VI, 3a), термодинамической характеристикой компонента раствора может быть его парциальное давление p_i или летучесть f_i в насыщенном паре над раствором. Однако эти величины для малолетучих компонентов практически неопределимы, тогда как активность a_i может быть определена не только из уравнений (VI, 23) или (VI, 23a), но и другими методами, не требующими измерения давления пара (например, температуры затвердевания, электродвижущие силы). Об этих методах сказано в дальнейшем.

Метод активности в термодинамике является формальным приемом и заключается, как видно из изложенного, во введении новой функции состояния, промежуточной между химическим потенциалом и концентрацией. Он ничего не дает для понимания причин, вызывающих то или иное отклонение данного раствора от закона идеальных растворов. Однако этот метод обладает существенными положительными свойствами — упрощает формальную математическую разработку термодинамики растворов.

Как видно из уравнений (VI, 23) и (VI, 23a), активность компонента в данном растворе есть относительная летучесть (или относительное давление пара), т. е. отношение летучести при данных условиях к летучести в известном стандартном состоянии. Для стандартного состояния летучесть равна $\mathring{f}_i$ (давление пара $\mathring{p}_i$) и соответственно активность равна единице. В уравнениях (VI, 23) и (VI, 23a) стандартное состояние — чистый жидкий компонент при той же температуре. Однако очень часто приходится выбирать иные стандартные состояния, так как большое число веществ в широком интервале температур существует в твердом состоянии и, кроме того, как уже было сказано, давления насыщенного пара компонента часто ничтожно малы при доступных опыту условиях.

На рис. VI, 18 представлены изотермы a_i—x_i для некоторых растворов, полученных путем расчета по значениям парциальных давлений пара компонентов этих растворов, которые были раньше приведены на рис. VI, 2, 4, 5. Как видно из рис. VI, 18, в идеальных растворах $a_i = x_i$ в соответствии с законом Рауля—Генри (рис. VI, 18, *а*), при положительных отклонениях $a_i > x_i$ [рис. VI, 18, *б*, система C_6H_6—$(CH_3)_2CO$], а при отрицательных отклонениях $a_i < x_i$ [рис. VI, 18, *в*, система $(C_2H_5)_2O$—$CHCl_3$].

Широко используемой мерой отклонения свойств раствора от свойств идеального раствора той же концентрации является отношение a_i/x_i, называемое *коэффициентом активности* компонента γ_i.

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i}{\mathring{f}_i x_i} = \frac{p_i}{\mathring{p}_i x_i} \qquad \text{(VI, 25)}$$

Для идеальных растворов $\gamma_i = 1$; при наличии положительных отклонений $\gamma_i > 1$ $(p_i > \mathring{p}_i x_i)$; в случае отрицательных отклонений $\gamma_i < 1$ $(p_i < \mathring{p}_i x_i)$. В предельно разбавленных растворах, где применим закон Рауля, коэффициент активности растворителя также равен единице:

$$p_1^* = \mathring{p}_1 x_1^*; \qquad \gamma_1^* = \frac{a_1^*}{x_2^*} = \frac{p_1^*}{\mathring{p}_1 x_1^*} = 1 \qquad \text{(VI, 26)}$$

Индекс* указывает на предельно разбавленный раствор.

Коэффициент активности растворенного вещества γ_2 в предельно разбавленном растворе — постоянная величина (не зависит от

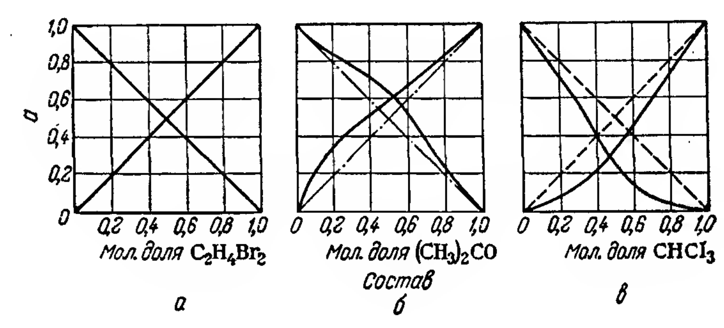


Рис. VI, 18. Активности компонентов бинарных растворов:
а — C_3H_6Br—$C_2H_4Br_2$ (идеальный раствор); *б* — C_6H_6—$(CH_3)_2CO$ (положительные отклонения); *в* — $(C_2H_5)_2O$—$CHCl_3$ (отрицательные отклонения).

концентрации), но он не равен единице, а больше или меньше единицы, если в качестве стандартного состояния растворенного компонента избрана также чистая жидкость:

$$\gamma_2^* = \frac{a_2^*}{x_2^*} = \frac{p_2^*}{\mathring{p}_2 x_2^*} = \frac{k}{\mathring{p}_2} = \text{const} \gtrless 1 \qquad \text{(VI, 26a)}$$

Поскольку многие вещества существуют при обычных температурах лишь в твердом состоянии, вычисление значений a_2 и γ_2 для них по уравнению (VI, 25) невозможно. Поэтому для растворенных веществ следует искать другие методы нормирования активности (выбор величины $\mathring{f}_2$). Для этого используют свойства предельно разбавленного раствора относительно второго компонента, а именно — применимость закона Генри (коэффициент Генри — постоянная величина), и постулируют:

$$\lim_{x_2 \to 0} \gamma_2 = \gamma_2^* = \lim_{x_2 \to 0} \frac{a_2}{x_2} = \frac{a_2^*}{x_2^*} = 1 \qquad \text{(VI, 27)}$$

Найдем величину стандартной летучести f_2°, соответствующую условию (VI, 27). По уравнению (VI, 23a):

$$a_2 = \frac{f_2}{f_2^\circ}$$

Для раствора, пар которого является идеальным газом, но стандартное состояние компонента — не чистый жидкий компонент, а какое-либо другое:

$$a_2 = \frac{p_2}{f_2^\circ} \qquad (VI, 28)$$

Сравнивая уравнения (VI, 28) и (VI, 26a) и полагая, в соответствии с условием (VI, 27), что в предельно разбавленных растворах $a_2^\star = x_2^\star$, получаем для f_2° (постоянной при заданной температуре величине) выражение:

$$f_2^\circ = \frac{p_2}{a_2} = \frac{p_2^\star}{a_2^\star} = \frac{p_2^\star}{x_2^\star} = k \qquad (VI, 29)$$

где k — коэффициент Генри.

Таким образом, летучесть f_2° растворенного вещества в стандартном состоянии, соответствующем условию (VI, 27), равна коэффициенту Генри для этого вещества в предельно разбавленном растворе*.

В растворе любой концентрации активность a_2 растворенного компонента, его коэффициент активности γ_2 и парциальное давление пара p_2 связаны следующим соотношением (пар — идеальный газ):

$$a_2 = \frac{p_2}{p_2^\star / x_2^\star}; \qquad \gamma_2 = \frac{a_2}{x_2} = \frac{p_2/x_2}{p_2^\star / x_2^\star} \qquad (VI, 30)$$

Из уравнения (VI, 30) следует, что в интервале концентраций, соответствующем предельно разбавленному раствору, $\gamma_2 = 1$, как, это и было постулировано в исходном выражении (VI, 27). Одновременно в соответствии с законом Рауля и уравнением (VI, 26a) коэффициент активности растворителя γ_1 также равен единице.

Таким образом, в предельно разбавленном растворе коэффициенты активности растворителя и растворенных веществ равны

---

* Стандартное состояние растворенного вещества в данном случае — это неосуществимое состояние чистого второго компонента, определяемое конечной, экстраполированной точкой прямой $p_2^\star = kx_2^\star$. При $x_2^\star = 1$ значение $p_2^\star$ равнялось бы давлению пара над второй жидкостью в этом неосуществимом состоянии, а летучесть этой жидкости была бы равна стандартной летучести f_2°, равной в свою очередь коэффициенту k.

единице, если стандартные состояния выбраны для растворителя — по уравнению (VI, 26a), для растворенных веществ — по уравнению (VI, 27).

Так как интервалы концентраций предельно разбавленных растворов могут быть весьма различны для разных систем, в общем случае используются предельные соотношения при $x_2 \to 0$, а при нескольких растворенных веществах — при $x_i \to 0$, т. е.

$$\frac{a_i^\star}{x_i^\star} = \lim_{x_i \to 0} \frac{a_i}{x_i}$$

где i обозначает второй, третий и т. д. компоненты, за исключением первого компонента, для которого $x_1 \to 1$.

Выше были изложены основы формального учения об активностях, причем использовалась только одна мера концентраций — мольные доли x_i. Возможно сопоставление активностей компонентов с концентрациями, выраженными в других единицах. Рассмотрим и сравним три случая *.

1) Мольные доли (x):

$$a_x = \gamma x \underset{x \to 0}{\longrightarrow} x \quad \text{или} \quad a_x^\star = x^\star \qquad (VI, 31)$$

2) Мольно-объемные концентрации (c):

$$a_c = fc \underset{c \to 0}{\longrightarrow} c \quad \text{или} \quad a_c^\star = c^\star \qquad (VI, 31a)$$

3) Моляльности (m):

$$a_m = \gamma' m \underset{m \to 0}{\longrightarrow} m \quad \text{или} \quad a_m^\star = m^\star \qquad (VI, 31б)$$

Коэффициент активности γ, рассмотренный выше, называется *рациональным коэффициентом* активности. Широко используется, особенно в применении к электролитам, коэффициент γ', называемый *практическим коэффициентом активности* (или *моляльным коэффициентом активности*). Коэффициент f используется реже, он может быть назван *мольным коэффициентом активности*.

В концентрированных растворах все три коэффициента активности различаются по величине. В достаточно разбавленных растворах, где величины x, c и m для компонента пропорциональны друг другу, коэффициенты активности γ, f и γ' равны между собой.

Для выяснения количественной связи между этими тремя коэффициентами обратим внимание на то, что изменение химического потенциала моля компонента при переходе его из некоторого состояния, обозначаемого индексом *,

---

* При этом будем иметь в виду бинарный раствор и рассматривать величины для растворенного вещества (второй компонент). Индексы, указывающие компонент, отбросим.

в другое состояние (без индекса) не может зависеть от выбора единицы концентрации компонента в растворе и системы расчета активностей:

$$\mu - \mu^{\star} = RT \ln \frac{a_x}{a_x^{\star}} = RT \ln \frac{a_c}{a_c^{\star}} = RT \ln \frac{a_m}{a_m^{\star}} \qquad \text{(VI, 32)}$$

Выбираем первое состояние таким, чтобы $a_x^{\star} = x^{\star}$; $a_c^{\star} = c^{\star}$; $a_m^{\star} = m^{\star}$, т. е. состояние в растворе с очень малой концентрацией, соответствующее условиям (VI, 31, при которых $x^{\star}$, $c^{\star}$ и $m^{\star}$ пропорциональны друг другу.

Из уравнения (VI, 32) следует:

$$\frac{a_x}{x^{\star}} = \frac{a_c}{c^{\star}} = \frac{a_m}{m^{\star}}$$

Отсюда, используя уравнение (VI, 31), получаем:

$$\frac{a_x}{a_c} = \frac{\gamma x}{fc} = \frac{x^{\star}}{c^{\star}}$$

$$\frac{a_m}{a_x} = \frac{\gamma' m}{\gamma x} = \frac{m^{\star}}{x^{\star}}$$

Следовательно

$$\frac{f}{\gamma} = \frac{x}{c} \cdot \frac{c^{\star}}{x^{\star}}$$

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = \frac{x}{m} \cdot \frac{m^{\star}}{x^{\star}}$$

Используя определения концентраций x, c и m и отношения между ними, данные раньше [уравнения (V, 2) и (V, 2a), стр. 152 получаем (для бинарных растворов):

$$\left.\begin{aligned} \frac{x}{c} &= \frac{M_1 + (M_2 - M_1)\,x}{1000\rho} \\ \frac{x}{m} &= \frac{(1-x)\,M_1}{1000} \\ \frac{c^{\star}}{x^{\star}} &= \frac{1000\rho_0}{M_1} \\ \frac{m^{\star}}{x^{\star}} &= \frac{1000}{M_1} \\ \frac{f}{\gamma} &= \frac{\rho_0}{\rho}\,\frac{[M_1 + (M_2 - M_1)\,x]}{M_1} \\ \frac{\gamma'}{\gamma} &= 1 - x \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VI, 33)}$$

Здесь ρ и ρ_0 — плотности раствора и растворителя в *г/мл*; M_1 и M_2 — молекулярные веса компонентов; c — концентрация, *моль/л*.

Для примера рассчитаем активности и коэффициенты активности брома в его растворах в четыреххлористом углероде. Здесь можно избрать стандартное состояние для брома как по уравнению (VI, 26), считая бром растворителем (первый способ), так и по уравнению (VI, 25), считая бром растворенным веществом (второй способ).

На рис. VI, 19 изображены парциальные давления пара брома над его растворами в четыреххлористом углероде при 25° С. Эти растворы обнаруживают положительное отклонение от закона Рауля. Давление пара чистого брома $\overset{\circ}{p}_2 = 0{,}280$ *атм* при 25° С, отношение $p^{\star}/x_2^{\star}$ в области разбавленных растворов (при $x_2 = 0{,}004 - 0{,}025$) равно 0,539 *атм* (величина коэффициента Генри для растворов Br_2 в CCl_4). Считая пар идеальным газом, получаем стандартные летучести брома по первому способу $\overset{\circ}{f}_2 = 0{,}280$ и по второму способу $\overset{\circ}{f_2}{}' = 0{,}539$.

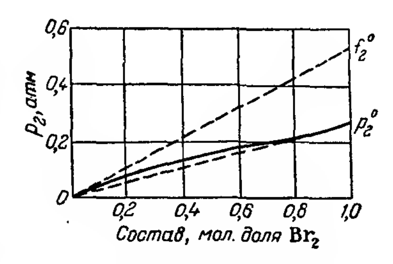


Рис. VI, 19. Давление пара Br_2 над растворами CCl_4—Br_2.

Взяв любую точку на кривой парциального давления брома (рис. VI, 19), вычисляем активности a_2 и a_2' и коэффициенты активности γ_2 и γ_2', соответствующие двум способам стандартизации этих величин.

Например, при $x_2 = 0{,}400$ $p_2 = 0{,}146$ *атм* получаем:

$$a_2 = \frac{p_2}{\overset{\circ}{p}_2} = \frac{0{,}146}{0{,}280} = 0{,}521; \qquad a_2' = \frac{p_2}{\overset{\circ}{f_2}} = \frac{p_2}{k} = \frac{0{,}146}{0{,}539} = 0{,}270$$

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{x_2} = \frac{0{,}521}{0{,}400} = 1{,}30; \qquad \gamma_2' = \frac{a_2'}{x_2} = \frac{0{,}270}{0{,}400} = 0{,}675$$

Отношении a_2'/a_2 и γ_2'/γ_2 равны $\overset{\circ}{p}_2/k = 0{,}518$ и не зависят от концентрации. Таким образом, для перехода от активности брома, растворенного в CCl_4, вычисленной по первому способу, к активности, вычисленной по второму способу, надо первую величину умножить на постоянный множитель (в рассмотренном примере — на 0,518). Этот множитель зависит, конечно, от температуры.

Рассмотрим метод расчета активности одного из компонентов бинарного раствора по известным величинам активности другого компонента. Для этого используется уравнение Гиббса — Дюгема для парциальных мольных величин, а именно для химических потенциалов.

Дифференцируя уравнение (VI, 24) по активности при постоянных T и p, получаем:

$$d\mu_i = RTd \ln a_i$$

Подставляем это значение $d\mu_i$ в уравнение (V, 13):

$$d \ln a_2 = -\frac{1-x}{x}\, d \ln a_1 \qquad \text{(VI, 34)}$$

используя тождество $a_i \equiv \gamma_i x_i$, получаем:

$$d \ln \gamma_2 + d \ln x = -\frac{1-x}{x}\, d \ln \gamma_1 - \frac{1-x}{x}\, d \ln (1-x)$$

Легко показать наличие тождества:

$$d \ln x \equiv -\frac{1-x}{x}\, d \ln (1-x) \qquad \text{(VI, 35)}$$

Вычитая уравнение (VI, 35) из уравнения (VI, 34), получаем:

$$d \ln \gamma_2 = -\frac{1-x}{x}\, d \ln \gamma_1 \qquad \text{(VI, 36)}$$

Используем первый способ для нормировки как γ_1, так и γ_2, если в опытах можно использовать оба компонента в виде чистых жидкостей. Интегрируем уравнение (VI, 36) от $\overset{\circ}{x}=1$ ($\ln\overset{\circ}{\gamma}_2=0$; $\ln\overset{\circ}{\gamma}_1$ равен экстраполированной опытной величине) до текущего значения x:

$$\ln\gamma_2=-\int\limits_{\ln\overset{\circ}{\gamma}_1}^{\ln\gamma_1}\frac{1-x}{x}\,d\ln\gamma_1 \qquad \text{(VI, 37)}$$

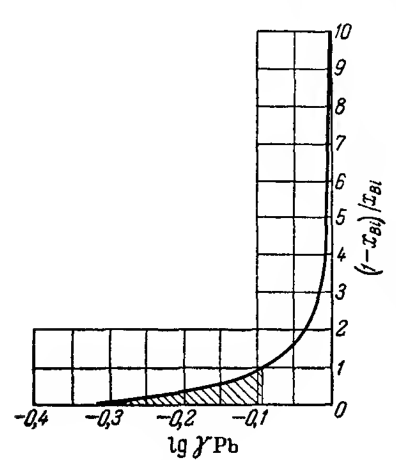


Рис. VI, 20. Графическое вычисление коэффициента активности второго компонента.

Для вычисления γ_2 нужно знать величины γ_1 для растворов различного состава (от малых величин до интересующего нас значения x) и решить уравнение (VI, 37) путем графического интегрирования.

Рассмотрим ход расчета на примере расплавов висмута (второй компонент) в свинце (первый компонент).

Коэффициенты активности свинца в этих расплавах при 700° С были определены методом электродвижущих сил. Стандартное состояние для свинца было выбрано по первому способу, т. е. $\gamma_1=1$ для чистого жидкого свинца.

Опытные значения γ_{Pb} приведены в табл. VI, 3 (столбец 3).

Для использования уравнения (VI, 37) необходимо построить график (рис. VI, 20) величины $\frac{1-x_{Bi}}{x_{Bi}}$ как функции $\lg\gamma_{Pb}$ (x_{Bi} — мольная доля висмута в сплаве). Экстраполяция кривой к $x_{Bi}\to 1$ приводит к величине $\lg\gamma_{Pb}=-0{,}319$.

Таблица VI, 3

Активности и коэффициенты активности компонентов расплава свинец — висмут при 700°С

x_{Bi}	$\frac{1-x_{Bi}}{x_{Bi}}$	γ_{Pb}	$\lg\gamma_{Pb}$	$\lg\gamma_{Bi}$	γ_{Bi}
0,000		1,000	0,000	−0,319	0,480
0,100	9,000	0,993	−0,004	−0,284	0,520
0,200	4,000	0,978	−0,010	−0,239	0,577
0,300	2,333	0,938	−0,028	−0,187	0,650
0,400	1,500	0,879	−0,056	−0,136	0,732
0,500	1,000	0,804	−0,095	−0,089	0,814
0,600	0,667	0,728	−0,138	−0,053	0,886
0,700	0,429	0,657	−0,182	−0,029	0,936
0,800	0,250	0,580	−0,237	−0,012	0,973
0,900	0,111	0,520	−0,284	−0,004	0,993
1,000	0,000	0,480	−0,319	0,000	1,000

Таким образом, в соответствии с уравнением (VI, 37):

$$\ln\gamma_{Bi}=-\int\limits_{-0{,}319}^{\ln\gamma_{Pb}}\frac{1-x_{Bi}}{x_{Bi}}\,d\ln\gamma_{Pb}$$

При $x_{Bi}=0{,}5\left(\frac{1-x_{Bi}}{x_{Bi}}=1\right)$ кривая дает значение $\ln\gamma_{Pb}=-0{,}095$. Подставив этот верхний предел и интегрируя графически по рис. VI, 20, получим для $x=0{,}5$ $lg\,\gamma_{Bi}=-0{,}089$.

В табл. VI, 3 приведены величины γ_{Bi}, вычисленные изложенным способом. Расплав свинец — висмут характеризуется отрицательными отклонениями ($\gamma_1<1$; $\gamma_2<1$). Кривые γ_{Pb} и γ_{Bi} почти точно симметричны.

§ 9. Коэффициент распределения вещества в двух несмешивающихся растворителях

В смеси двух чистых жидкостей, нерастворимых или ограниченно растворимых одна в другой, образуются два слоя, которые являются в первом случае чистыми компонентами, а во втором случае — растворами обоих компонентов различного состава. Если в такую систему добавить третье вещество, растворимое в обеих жидкостях (третий компонент), то после достижения равновесия этот третий компонент распределится между обоими слоями, образуя растворы различной концентрации.

Условием равновесия вещества, распределенного между двумя фазами, является равенство его химических потенциалов в обеих фазах $\mu_3'=\mu_3''$. Поэтому для идеальных растворов третьего вещества в первой и второй фазах на основании уравнения (V, 26б) можно записать:

$$\overset{\circ}{\mu}{}_3'+RT\ln x_3'=\overset{\circ}{\mu}{}_3''+RT\ln x_3'' \qquad \text{(VI, 38)}$$

где x_3' и x_3'' — мольные доли распределенного третьего вещества в первой и второй фазах.

После преобразования получаем:

$$\ln\frac{x_3'}{x_3''}=\frac{\overset{\circ}{\mu}{}_3''-\overset{\circ}{\mu}{}_3'}{RT}=f(T)=\text{const} \qquad \text{(VI, 39)}$$

при постоянной температуре, следовательно

$$\frac{x_3'}{x_3''}=K_{расп}=f_1(T) \qquad \text{(VI, 40)}$$

Величина $K_{расп}$ называется *константой распределения*, она зависит от температуры.

В том случае, когда растворы третьего компонента являются неидеальными, мольные доли в этом выражении заменяются активностями:

$$\frac{a_3'}{a_3''} = K_{\text{расп}} \tag{VI, 40а}$$

В предельно разбавленных растворах уравнение (VI, 40) сохраняет свое значение, так как давление пара компонента пропорционально его мольной доле в растворе, т. е. $\gamma_i = \text{const}$, и при данной температуре в каждой из жидких фаз

$$\mu_3 = \mu_3^{\circ} + RT \ln \gamma_3 + RT \ln x_3 = \mu_3^{*} + RT \ln x_3$$

Отсюда аналогично уравнению (VI, 39):

$$\ln \frac{x_3'}{x_3''} = \frac{\mu_3^{*''} - \mu_3^{*'}}{RT} = f(T) \tag{VI, 39а}$$

Таким образом, отношение мольных долей или, более точно, отношение активностей вещества, растворенного в двух слоях, является постоянным при постоянной температуре.

Если растворы достаточно разбавлены и подчиняются уравнениям предельно разбавленных растворов, то коэффициент распределения может быть также выражен через мольно-объемные концентрации (например, *моль/л*):

$$\frac{c_3'}{c_3''} = K_{\text{расп}}' \tag{VI, 40б}$$

Это соотношение найдено впервые Бертло и Юнгфлейшем (1872) для распределения галогенов между водой и сероуглеродом.

При введении достаточного количества растворенного вещества в двухслойную систему получаются два равновесных насыщенных раствора. Насыщение обоих слоев наступает одновременно, так как равные между собой химические потенциалы растворенного вещества в обоих растворителях одновременно делаются равными химическому потенциалу чистого растворяемого вещества.

Если оба слоя насыщаются при настолько малых концентрациях растворенного вещества, что еще можно принять активности равными концентрациям ($a = x$) и выражать коэффициент распределения через мольно-объемные концентрации, то можно записать

$$\frac{c_3'}{c_3''} = \frac{c_{3,\,\text{нас}}'}{c_{3,\,\text{нас}}''} = K_{\text{расп}}' \tag{VI, 41}$$

откуда получаем:

$$\frac{c_3'}{c_{3,\,\text{нас}}'} = \frac{c_3''}{c_{3,\,\text{нас}}''} \tag{VI, 42}$$

Таким образом, в разбавленных растворах концентрации растворенного вещества в обоих слоях должны составлять одну и ту же долю концентраций соответствующих насыщенных растворов, если насыщенные растворы тоже достаточно разбавлены.

Закон Генри $p_i = kx_i$, описывающий распределение в системе газообразная фаза — жидкая фаза, можно рассматривать как частный случай более общего закона распределения (закона Генри — Дальтона), найденного на основе равенства химических потенциалов вещества в двух различных фазах.

Закону Генри—Дальтона также соответствует общая формулировка, данная Нернстом в 1890 году и справедливая для разбавленных растворов: распределение каждого из растворенных веществ между двумя фазами определяется индивидуальным коэффициентом распределения, величина которого не зависит от присутствия других веществ.

Путем измерения коэффициентов распределения можно определять активности растворенного вещества. Для этого приготовляют ряд растворов с различным содержанием исследуемого вещества в системе из двух несмешивающихся растворителей — одного, в котором нужно найти активность растворенного вещества, и второго, в котором эти активности известны при разных концентрациях. После установления равновесия измеряют концентрации x_3' и x_3'' растворенного вещества в каждой из обеих фаз всех приготовленных растворов.

Находят соответствующие значения отношений x_3'/x_3'' и строят график зависимости этого отношения от концентрации третьего компонента во втором растворителе. Экстраполируя полученную линию до концентрации, равной нулю, т. е. до пересечения с осью ординат, получают предельное значение $K_{\text{расп}}$, т. е. константу распределения для бесконечно разбавленных растворов. В таких растворах отношение активностей равно отношению концентраций растворенного вещества. Поэтому величина коэффициента распределения, найденного таким путем, равна отношению активностей, которое должно сохраняться постоянным при любых концентрациях. Зная это отношение и величины активностей растворенного вещества во втором растворителе, можно найти активность растворенного вещества в первом растворителе при всех исследованных концентрациях.

В качестве примера вычислим коэффициент активности хлорной ртути в ее водном растворе, пользуясь следующими опытными данными по распределению хлорной ртути между водой и бензолом (c_{H_2O} и $c_{C_6H_6}$ — концентрации $HgCl_2$ в воде в бензоле):

c_{H_2O}, *моль/л* . . .	0,001845	0,00369	0,00728	0,0648	0,1578	0,2866
$c_{C_6H_6}$, *моль/л* . . .	0,000155	0,00031	0,000618	0,00524	0,01222	0,0210
$K_{\text{расп}} = c_{H_2O}/c_{C_6H_6}$	11,90	11,90	11,90	12,35	12,90	13,61

Из этих данных видно, что при малых концентрациях $HgCl_2$ в растворах $K_{\text{расп}} = \text{const} = 11,9$. Следовательно, этой величине будет равно и отношение активностей $HgCl_2$ в обеих жидких фазах (т. е. $a_{H_2O}/a_{C_6H_6}$) при любых концентрациях. Можно считать растворы $HgCl_2$ в бензоле (неполярная жидкость) при указанных концентрациях близкими к предельно разбавленным и положить $a_{C_6H_6} = c_{C_6H_6}$. Тогда для активности $HgCl_2$ в водном растворе, концентрация в

котором, например, равна 0,2866 *моль/л*, получаем:

$$a_{H_2O} = 11{,}9 \cdot a_{C_6H_6} = 11{,}9 \cdot c_{C_6H_6} = 11{,}9 \cdot 0{,}021 = 0{,}25$$

а для коэффициента активности

$$f_{H_2O} = \frac{a_{H_2O}}{c_{H_2O}} = \frac{0{,}25}{0{,}2866} = 0{,}872$$

Аналогично можно найти значения коэффициента активности в водных растворах $HgCl_2$ и при других концентрациях.

§ 10. Экстракция из растворов

Из закона распределения вытекает, что вещество, растворенное в одном растворителе, можно извлечь из раствора, добавляя к нему второй растворитель, не смешивающийся с первым. Такое извлечение растворенного вещества из раствора называется *экстракцией*.

Очевидно, что экстракция будет тем эффективнее, чем значительнее коэффициент распределения отличается от единицы в пользу второго растворителя. Так, например, многие органические вещества, коэффициент распределения которых между органическими растворителями и водой много больше единицы, легко и практически полностью удаляются из водных растворов эфиром и другими органическими растворителями.

Коэффициент распределения экстрагируемого вещества можно изменять, добавляя в систему некоторые вещества. Например, органические кислоты и соли органических кислот в водных растворах распадаются на ионы. В эфире же растворимы лишь недиссоциированные молекулы. Следовательно, для сдвига распределения в сторону эфира необходимо понизить степень диссоциации органических кислот и солей в воде. Это достигается добавлением к водному раствору сильной кислоты или соответственно сильного основания. Добавление нейтральных веществ, например солей, также часто повышает активность органического соединения, растворенного в воде (эффект высаливания), и способствует его извлечению эфиром.

Найдем количественные соотношения для экстракции какого-либо вещества органическим растворителем (например, этиловым эфиром) из водного раствора. Пусть имеется a литров водного раствора и b литров эфира, и пусть растворы вещества, экстрагируемого в обоих растворителях, настолько разбавлены, что коэффициент распределения выражается соотношением (VI, 40б):

$$K_{расп} = \frac{c_{эф}}{c_{вода}}$$

Если исходный водный раствор содержал m граммов вещества, то после экстракции b литрами эфира в водном растворе останется mx граммов вещества (x — доля вещества, остающегося в растворе), а в эфирный слой перейдет $m(1-x)$ *г*. Из уравнения (VI, 40б) получаем:

$$K_{расп} = \frac{m(1-x)}{b} : \frac{mx}{a}$$

отсюда

$$x = \frac{a}{a + bK_{расп}}$$

После каждой повторной экстракции вещества b литрами эфира из a литров водного раствора в последнем будет оставаться доля x количества, имевшегося перед экстракцией.

В результате n повторных экстракций одинаковыми объемами эфира в воде останется доля вещества, равная x^n.

Расчет показывает, что вещество извлекается полнее, если имеющийся запас экстрагирующей жидкости использовать не сразу, а разделить на несколько частей для повторных экстракций.

Так, например, если $a = 1$ *л*, $b = 1$ *л* и $K_{расп} = 2$, то при однократной экстракции сразу всем запасом экстрагирующей жидкости остаток в воде составит $mx = m\frac{1}{1+2} = 0{,}33\,m$, а при десятикратной экстракции порциями эфира по 0,1 *л* остаток в воде будет:

$$mx^n = \left(\frac{1}{1 + 0{,}1 \cdot 2}\right)^{10} = 0{,}16\ m$$

Экстракция из водных растворов органическими растворителями в последние годы широко применяется для концентрирования рассеянных элементов, разделения их и аналитического определения.

В водных растворах солей трехвалентных галлия, индия и таллия в присутствии избытка HBr образуются ацидокомплексы $HMeBr_4$, которые хорошо экстрагируются диэтиловым эфиром. При наличии 4—5 *моль* HBr в 1 *л* коэффициенты распределения указанных комплексов Ga, In и Tl равны соответственно 30, 800 и 8000. Путем такой экстракции три указанных иона хорошо отделяются от ионов десятков других металлов.

Внутрикомплексные соединения ионов многих металлов, например дитиокарбаматы, хорошо экстрагируются из водных растворов четыреххлористым углеродом. При этом большое значение имеет величина pH раствора. Так, при pH 5,5—6 практически полностью извлекаются Mn (III), Se (IV), Sn (IV), а при pH 9—9,5 извлекаются Te (IV), Sb (III) и др.

Для отделения Be от Al и Fe применяют сочетание двух комплексообразователей: трилона-Б и ацетилацетона. Все три иона дают с ацетилацетоном комплексы, хорошо экстрагируемые обычными органическими растворителями. Трилон-Б дает прочные комплексы только с Al и Fe; эти комплексы не экстрагируются, чем и достигается отделение Be от Al и Fe.

ГЛАВА VII

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ С ГАЗАМИ И ТВЕРДЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ. НЕКОТОРЫЕ КЛАССЫ РАСТВОРОВ

§ 1. Растворимость газов в жидкостях

Газ не может растворяться в жидкости беспредельно. При некоторой концентрации газа (при данных p и T) устанавливается равновесие раствор — газ (*насыщенный раствор*).

Количество газа, растворенного в единице объема раствора, который находится в равновесии с газообразной фазой (*растворимость газа*), зависит от температуры и парциального давления газа.

Растворимость газа увеличивается с ростом давления. Если газ мало растворим в данной жидкости и его давление невелико, то растворимость (выраженная в *г/л* или *моль/л*) газа пропорциональна его давлению. Например, растворимость q сероводорода в анилине при 32° С и разных парциальных давлениях p имеет следующие значения:

p, *мм рт. ст*	102	390	874	1160
q, *г/л*	2,74	10,6	24,0	31,6
q/p	0,0269	0,0272	0,0275	0,0272

Отношение растворимости газа к давлению при постоянной температуре является постоянной величиной *:

$$q/p = 0{,}0272 = K' \qquad \text{(VII, 1)}$$

Величина K' может служить мерой растворимости газа в жидкости.

Уравнение (VII, 1) является выражением закона Генри, найденного (1803) опытным путем.

Нетрудно видеть, что уравнение (VII, 1) есть иная форма уже рассмотренного ранее (стр. 177) уравнения Генри (VI, 10) $p_2 = kx$. Так как в разбавленных растворах q_2 пропорционально x:

$$q_2 = \frac{w_2}{V} \approx n_2 \frac{M_2}{n_1} \cdot \frac{1000\rho}{M_1} \approx \frac{M_2 1000\rho}{M_1} x$$

* При значительных давлениях наблюдается отклонение от уравнения (VII, 1).

(здесь w_2 — масса второго компонента в объеме V *л*; ρ — плотность чистого растворителя в *г/мл*), то

$$K' = \frac{q_2}{p_2} \approx \frac{M_2 1000\rho}{M_1} \cdot \frac{x}{p_2} = \frac{M_2 1000\rho}{M_1} \cdot \frac{1}{k}$$

откуда коэффициент Генри равен:

$$k = \frac{p_2}{x} = \frac{M_2 1000\rho}{M_1} \cdot \frac{1}{K'}$$

В форме, выражаемой уравнением (VI, 10), закон Генри справедлив во многих случаях до более высоких концентраций, чем в форме уравнения (VII, 1). Если для раствора газа соблюдается уравнение (VI, 10), то такой раствор, в соответствии с ранее сказанным (стр. 179), является предельно разбавленным раствором. Для него справедлив закон Рауля и все закономерности для этих растворов, рассмотренные в главе VI.

Выразим весовое количество w_2 растворенного газа, находящегося во всем объеме V раствора, через объем, занимаемый газом при тех же температуре и давлении. По уравнению Клапейрона — Менделеева

$$w_2' = \frac{M_2}{RT} p v_г$$

Подставив в уравнение (VII, 1) значение $b = \frac{w_2}{V}$, получим:

$$\frac{q}{p} = \frac{w_2}{pV} = \frac{M_2}{RT} \cdot \frac{p v_г}{pV} = K' \qquad \text{(VII, 1a)}$$

Сокращая величину p и объединяя постоянные величины, получаем

$$\frac{v_г}{V} = K' \frac{RT}{M_2} = \alpha \qquad \text{(VII, 2)}$$

Отношение $\alpha = v_г/V$, называемое *коэффициентом растворимости газа,* не зависит от давления (для идеальных и предельно разбавленных растворов идеальных газов). Величина α показывает, сколько объемов газа растворяется в одном объеме раствора при данной температуре (объем газа измеряется при тех же значениях T и p, при которых установилось равновесие газ — раствор).

Растворимость газа может быть выражена также в объемах газа, приведенных к 0° С:

$$\beta = \frac{\overset{\circ}{v}_г}{V} = \frac{v_г}{V} \cdot \frac{273}{T} = \alpha \frac{273}{T} \qquad \text{(VII, 3)}$$

Величина β называется *коэффициентом поглощения* газа и, так же как α, не зависит от давления газов (в границах применимости закона Генри).

По значению коэффициента растворимости можно найти концентрацию растворенного газа, выраженную любыми единицами. Так, например, мольная доля x растворенного газа вычисляется по формуле:

$$x = \frac{M_1\alpha}{RT\rho/p - (M_2 - M_1)\,\alpha}$$

где R=82,05 *см³·атм/(моль·град)*; ρ — плотность раствора (*г/см³*); M_1 и M_2 — молекулярные веса компонентов раствора. Если $\alpha \leqslant 1{,}5$ и $(M_2 - M_1) \leqslant 150$, то вторым членом в знаменателе можно пренебречь (ошибка меньше 1%) и принять:

$$x \approx \frac{M_1 p}{RT\rho}\,\alpha$$

Для водных растворов ($M_1 = 18$, $\rho \approx 1$) при $p = 1$ *атм* и $T = 298°$ K

$$x = 0{,}0_3734\alpha$$

§ 2. Идеальная растворимость газов

Идеальная растворимость газа, т. е. растворимость его в идеальном растворе, может быть вычислена по закону Рауля—Генри (для $P = 1$ *атм*), если считать приближенно газ идеальным при 1 *атм* и положить $f = p_2 = 1$ *атм*:

$$x = f_2/f_2^\circ = p_2/f_2^\circ = 1/f_2^\circ \qquad \text{(VII, 4)}$$

где f_2 — летучесть насыщенного пара сжиженного газа* при той же температуре, при которой определяется растворимость.

Из уравнения (VII, 4) вытекает, что идеальная растворимость газа не зависит от природы растворителя. Ее зависимость от давления выражается графически прямой линией.

В растворах, близких к идеальным, а тем более в растворах с положительными отклонениями давление (летучесть) растворенного газа резко возрастает с увеличением его концентрации (f_2° велико) и уже при малых значениях последней достигает внешнего давления (например, 1 *атм*).

Поэтому растворимость (выраженная в мольных долях) газов, образующих идеальные растворы или растворы с положительными отклонениями, при обычных давлениях мала. Значительно больше растворимость газов, образующих растворы с отрицательными отклонениями. Это положение иллюстрирует рис. VII, 1, из которого видно, что кривая $p_2 = f(x)$ для раствора с положительными отклонениями от закона Рауля пересекает изобару $P = 1$ *атм* при меньших концентрациях, чем прямая $p_2 = f_2^\circ x$ для идеального раствора, и тем более, чем кривая $p_2 = f(x)$ для раствора с отрицательными отклонениями. Следовательно, и растворимости газов в соответствующих растворах $x_{пол} < x_{ид} < x_{отр}$.

* Если газ находится при температуре выше критической, то применение уравнения Рауля — Генри, строго говоря, невозможно. Однако, используя уравнение Клапейрона — Клаузиуса, при λ=const условно экстраполируют f_2° до температур выше критической.

Таблица VII, 1

Растворимость некоторых газов в разных растворителях при 20° С и 1 *атм*

Растворитель	Растворимость (мольные доли·10⁴) газов									
	He	H_2	N_2	CO	O_2	CH_4	C_2H_4	CO_2 (0°)	NH_3 (0°)	Cl_2 (0°)
Идеальная ($1/f_2^\circ$)	—	8	10	12,8	13,2	35	152	257	2380	2900
н-Гексан	—	6,5	12,5	—	19,3	42,4	161	—	—	—
Этиловый эфир .	—	5,52	12,52	16,9	19,8	45,3	—	—	790	—
Циклогексан . . .	1,22	3,80	7,22	—	—	28,3	—	—	—	—
Четыреххлористый углерод	—	3,27	6,42	8,86	12,0	28,6	147	100	—	2980
Ксилол	—	4,13	6,14	9,12	—	25,8	—	102		
Ацетон	1,08	2,31	5,92	8,54	9,25	22,3	75	211		
Бензол	0,77	2,61	4,40	6,24	8,16	20,7	107	91	—	—
Хлороформ . . .	—	2,20	4,45	6,45	7,38	—	—	121	—	—
Нитробензол . . .	—	1,56	2,63	3,94	—	—	—	113	—	—
Метиловый спирт	0,60	1,57	2,35	3,25	3,18	7,1	—	70	4390	—
Вода	0,070	0,15	0,12	0,13	0,23	0,24	0,33	7	4810	38

В табл. VII, 1 приведены значения растворимостей некоторых газов в разных растворителях при 20° С и 1 *атм*.

В первой строчке дана идеальная растворимость газа, не зависящая от природы растворителя; она вычисляется по уравнению (VII, 4). Так, например, давления насыщенного пара жидких Cl_2 и CO_2 при 0° С равны соответственно 3,66 и 56,2 *атм*, а летучести (f_2°) равны 3,44 и 38,9 *атм*. Отсюда получаем для

Cl_2 . . . . $x = 1/3{,}44 = 0{,}290$

CO_2 . . . . $x = 1/38{,}9 = 0{,}0257$

т. е. значения, приведенные в первой строке табл. VII, 1.

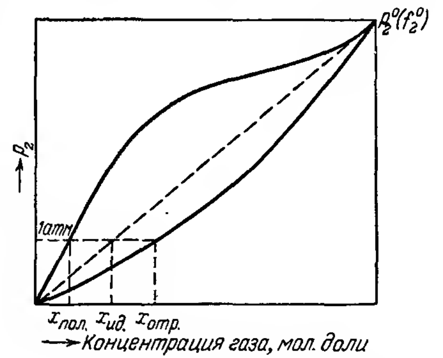


Рис. VII, 1. Парциальное давление газа над его растворами.

Как видно из таблицы, растворимость так называемых постоянных газов (H_2, N_2, CO, O_2) мала (сотые и десятые доли мольных процентов). Относительно высокие растворимости этилена, двуокиси углерода, хлора связаны с тем, что критические температуры этих газов высоки и ближе к критическим температурам растворителей, чем эти же величины для постоянных газов.

Данные табл. VII, 1 показывают, что растворимость Cl_2 в четыреххлористом углероде близка к идеальной. То же имеет место для не приведенных в таблице величин растворимости Cl_2 в таких растворителях, как гептан, сероуглерод, четыреххлористый кремний ($x=0,27-0,30$). Растворимость Cl_2 в воде меньше идеальной. Растворимость CO_2 во многих растворителях в два-три раза меньше идеальной, в воде же эта растворимость ниже идеальной в десятки раз.

Таким образом, Cl_2 в воде и растворы CO_2 во многих растворителях обнаруживают большие положительные отклонения от закона идеальных растворов.

Большие положительные отклонения характерны для водных растворов постоянных неполярных газов (H_2, N_2, O_2, CO), а также для растворов этих газов в органических растворителях. Хотя растворимость постоянных газов в органических растворителях во много раз больше, чем в воде, но она не достигает идеального значения.

Газы с полярными молекулами сравнительно мало растворимы в неполярных и малополярных жидкостях (аммиак в толуоле).

Большие отрицательные отклонения и, отсюда, очень большие растворимости SO_2 и NH_3 в водных растворах обусловлены, с одной стороны, химическим взаимодействием с водой, сильно уменьшающим количество свободных молекул SO_2 и NH_3 в растворе, и, с другой стороны, гидратацией этих молекул, за счет чего значительно понижается их летучесть.

Растворение газов в жидкостях сопровождается, как правило, выделением теплоты. Исключением являются растворы водорода и инертных газов в органических растворителях, которые образуются с поглощением теплоты.

В растворах газов легко достигается пересыщение, т. е. концентрация газа в растворе может быть больше равновесной концентрации насыщенного раствора. Для образования пересыщенного раствора необходимо быстро изменить в известном направлении внешние параметры насыщенного раствора, например повысить температуру или понизить давление.

Пересыщение медленно устраняется путем образования пузырьков выделяющегося газа на твердых поверхностях (нагревание холодной воды в помещении). Этот же процесс идет быстро при резком уменьшении давления.

§ 3. Зависимость растворимости газов от температуры

Растворимость газов при данном давлении, как правило, уменьшается с ростом температуры (см. табл. VII, 2). Это легко предвидеть: величина p_2° (или f_2°) растет с повышением температуры, поэтому кривые парциального давления газа и прямая идеального парциального давления (рис. VII, 1) с повышением температуры

Таблица VII, 2

Растворимость (коэффициенты поглощения β) некоторых газов в воде при 1 *атм* и различных температурах

t, °C	Коэффициенты поглощения				
	H_2	O_2	CO_2	H_2S	SO_2
0	0,0215	0,0489	1,71	4,67	79,8
20	0,0182	0,028	0,878	2,58	39,4
40	0,0164	0,0118	0,530	1,66	18,8
60	0,0160	0,0102	0,359	1,19	10,6

увеличивают свой наклон, а значения растворимости при заданном давлении падают *.

Количественную зависимость растворимости газа от температуры можно найти, исходя из уравнения (V, 14), которое для равновесия системы раствор — газ имеет вид:

$$\mu_{2,\ \text{раст}} = \mu_{2,\ \text{г}}$$

равенство это сохраняется при повышении температуры ($p=\text{const}$).

Дифференцируя это уравнение, получаем, с учетом вышесказанного:

$$\left(\frac{\partial \mu_{2,\ \text{раст}}}{\partial T}\right)_{p,\ x} dT + \left(\frac{\partial \mu_{2,\ \text{раст}}}{\partial x}\right)_{p,\ T} dx = \left(\frac{\partial \mu_{2,\ \text{г}}}{\partial T}\right)_{p,\ x} dT \qquad \text{(VII, 5)}$$

В данном случае химический потенциал раствора, являющийся в общем случае функцией всех трех переменных (p, T и x), характеризующих раствор, будет зависеть только от T и растворимости x, являющейся, в свою очередь, функцией температуры ($p=\text{const}$).

Разделив уравнение (VII, 5) на dT и учитывая, что на основании уравнений (V, 9) и (IV, 16)

$$\left(\frac{\partial \mu_{2,\ \text{г}}}{\partial T}\right)_{p,\ x} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_2' \partial T}\right)_{p,\ x} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_2'}\right)_{p,\ T} = -\bar{S}_{2,\ \text{г}} \qquad \text{(VII, 6)}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_{2,\ \text{раст}}}{\partial T}\right)_{p,\ x} = -\bar{S}_{2,\ \text{раст}} \qquad \text{(VII, 7)}$$

получим:

$$-\bar{S}_{2,\ \text{раст}} + \left(\frac{\partial \mu_{2,\ \text{раст}}}{\partial x}\right)_{p,\ T} \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{p.\ \text{нас}} = -\bar{S}_{2,\ \text{г}} \qquad \text{(VII, 8)}$$

Для того чтобы найти производную $\left(\frac{\partial \mu_{2,\text{раст}}}{\partial x}\right)_{p,\ T}$, запишем:

$$\mu_{2,\ \text{раст}} = \mu_{2,\ \text{раст}}^{\circ} + RT \ln a_2 = \mu_{2,\ \text{раст}}^{\circ} + RT \ln x + RT \ln \gamma_2 \qquad \text{(VII, 9)}$$

В идеальном и предельно разбавленном растворах γ_2 не зависит от концентрации. Дифференцируем уравнение (VII, 9) по x:

$$\left(\frac{\partial \mu_{2,\ \text{раст}}}{\partial x}\right)_{p,T} = RT\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x}\right)_{p,T} \qquad \text{(VII, 10)}$$

Подставив уравнение (VII, 10) в уравнение (VII, 8), решаем последнее относительно $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{p,\ \text{нас}}$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{p,\ \text{нас}} = \frac{\bar{S}_{2,\ \text{раст}} - \bar{S}_{2,\ \text{г}}}{RT\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x}\right)_{p,T}} \qquad \text{(VII, 11)}$$

Переход вещества из газа в раствор совершается в данном случае равновесно, поэтому:

$$\bar{S}_{2,\ \text{раст}} - \bar{S}_{2,\ \text{г}} = \frac{\bar{Q}_2}{T}$$

* Это рассуждение не учитывает уменьшения положительного отклонения с температурой.

где $\overline{Q}_2$ — дифференциальная (парциальная) теплота растворения газа в насыщенном растворе. Подставив это выражение в уравнение (VII, 11) и заменив в обеих частях x на $\ln x$, получим искомую зависимость растворимости газа от температуры:

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial T}\right)_{p,\text{ нас}} = \frac{\overline{Q}_2}{RT^2\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln x}\right)_{p,T}} \qquad \text{(VII, 12)}$$

В том случае, когда $\frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln x} = 1$, т. е. для идеальных растворов (во всем интервале концентраций) и предельно разбавленных растворов (в интервале концентраций, в котором применим закон Генри):

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial T}\right)_{p,\text{ нас}} = \frac{\overline{Q}_2}{RT^2} \qquad \text{(VII, 12a)}$$

Интегральное выражение зависимости растворимости от температуры для идеальных и предельно разбавленных растворов имеет простой вид при условии постоянства $\overline{Q}_2$:

$$\ln\frac{x''}{x'} = \frac{\overline{Q}_2(T''-T')}{RT'T''} \qquad \text{(VII, 13)}$$

§ 4. Влияние третьего компонента на растворимость газов

Присутствие в растворе третьего компонента влияет на растворимость газов. Так, в солевых растворах растворимость газов, как правило, меньше, чем в чистой воде*. Например, коэффициент растворимости (α) хлора при 20° С в чистой воде и в 26%-ном растворе NaCl равен соответственно 2,3 и 0,3.

Зависимость растворимости газа в водном растворе соли от концентрации соли c выражается формулой И. М. Сеченова (1892)

$$\lg\frac{x}{x_0} = -kc \qquad \text{(VII, 14)}$$

где x и x_0 — соответственно мольная доля газа в солевом растворе с концентрацией соли c и мольная доля в растворе в чистой воде (при одинаковых давлении газа и температуре); k — константа, характерная для данной соли.

Высаливающее влияние отдельных ионов растет с их зарядом и уменьшается с увеличением радиуса. Оно объясняется в основном тем, что ионы притягивают молекулы воды и не притягивают неполярные и слабо поляризуемые молекулы малорастворимых газов, в результате чего проявляется эффект «высаливания» молекул газа из раствора, увеличивается летучесть растворенного газа, т. е. растет положительное отклонение от закона Рауля и падает растворимость.

§ 5. Совместная растворимость нескольких газов

При небольших давлениях (в области закона Генри) компонент газовой смеси растворяется в жидкости независимо от других компонентов (в соответствии со своим парциальным давлением и коэффициентом растворимости).

* Уменьшение растворимости в присутствии солей называется *высаливанием*. Оно наблюдается не только для газов, но и вообще для неэлектролитов.

Состав растворенной газовой смеси отличается от состава газовой смеси над раствором. Относительное содержание более растворимых газов в растворе будет больше, чем в газовой смеси.

Подсчитаем для примера, как изменится соотношение между азотом, кислородом и аргоном при растворении воздуха (78,06% N_2, 21,00% O_2, 0,94% Ar) в воде при 0° С. Коэффициенты растворимости этих газов в воде при 0° С имеют следующие значения:

$$\alpha_{N_2} = 0{,}0235; \quad \alpha_{O_2} = 0{,}0489; \quad \alpha_{Ar} = 0{,}0578$$

Умножив коэффициенты растворимости на парциальные давления, получим в соответствии с уравнением (VII, 2):

$$\alpha_i p_i = \frac{v_\text{г} p_i}{V} = \frac{n_2}{V}RT$$

отсюда

$$\alpha_{N_2}p_{N_2} : \alpha_{O_2}p_{O_2} : \alpha_{Ar}p_{Ar} = n_{N_2} : n_{O_2} : n_{Ar} = x_{N_2} : x_{O_2} : x_{Ar}$$

При атмосферном давлении воздуха парциальные давления в нем равны: $p_{N_2} = 0{,}7806$; $p_{O_2} = 0{,}21$ и $p_{Ar} = 0{,}0094$ *атм*.

Произведя умножение этих величин на коэффициенты растворимости, получим величины, пропорциональные мольным долям компонентов в растворенном воздухе:

$$(\alpha p)_{N_2} = 0{,}7806 \cdot 0{,}0235 = 0{,}01834$$

$$(\alpha p)_{O_2} = 0{,}2100 \cdot 0{,}0489 = 0{,}01027$$

$$(\alpha p)_{Ar} = 0{,}0094 \cdot 0{,}0578 = 0{,}000543$$

Рассчитав объемные проценты газов, найдем, что в растворенном воздухе содержится 62,9% N_2, 35,3% O_2 и 1,8% Ar, т. е. воздух обогатился кислородом и аргоном.

Если извлечь растворенный в воде воздух путем кипячения и вновь частично растворить его, то произойдет новое обогащение смеси газов кислородом. Нетрудно подсчитать, что после 6 циклов газовая смесь будет содержать более 90% кислорода (но количество ее будет, конечно, незначительно по сравнению с начальным).

§ 6. Идеальная растворимость твердых веществ

Твердое вещество не может беспредельно растворяться в жидкостях: по достижении некоторой концентрации, вполне определенной при данных температуре и давлении, твердое вещество перестает растворяться. Устанавливается равновесие между раствором и твердым веществом. Раствор, находящийся в равновесии с твердым веществом, называется *насыщенным раствором*, а его концентрация — *растворимостью* твердого вещества.

Химические потенциалы растворенного вещества в насыщенном растворе $\mu_\text{нас}$ и в твердой фазе $\mu_\text{т}$ имеют одно и то же значение:

$$\mu_\text{нас} = \mu_\text{т} \qquad \text{(VII, 15)}$$

Используя тот же метод, который применялся для определения растворимости газа, можно получить выражение для растворимости твердых веществ, внешне идентичное уравнению (VII, 12):

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial T}\right)_{p,\ \text{нас}} = \frac{\overline{Q}_2}{RT^2\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln x}\right)_{p,T}} \qquad \text{(VII, 16)}$$

Для идеальных растворов, аналогично уравнению (VII, 12а), получим *:

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial T}\right)_{p,\ \text{нас}} = \frac{\overline{Q}_2}{RT^2} \qquad \text{(VII, 16а)}$$

Здесь x — растворимость твердого вещества; $\overline{Q}_2$ — теплота растворения моля вещества в насыщенном растворе (см. стр. 68).

Растворение твердого вещества в жидкости можно представить как два последовательно протекающих процесса: 1) плавление твердого вещества и 2) смешение двух жидкостей. В случае идеальных растворов теплота второго процесса равна нулю и величина $\overline{Q}_2$ равна теплоте плавления твердого вещества: $\overline{Q}_2 = \lambda_{2,\ \text{пл}} = \Delta H_{2,\ \text{пл}}$ и не зависит от выбора растворителя. Следовательно:

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial T}\right)_{p,\ \text{нас}} = \frac{\lambda_{2,\ \text{пл}}}{RT^2} \qquad \text{(VII, 16б)}$$

Уравнение (VII, 16б) может быть получено более просто путем использования уравнения (VI, 24): $\mu_2 = \mu_2^{\circ} + RT \ln a_2$ и уравнения Гиббса — Гельмгольца (IV, 19а): $\Delta G = \Delta H + T\left[\frac{\partial}{\partial T}(\Delta G)\right]_p$.

В самом деле, из уравнений (VII, 15) и (VI, 24) получим:

$$\mu_{2,\ \text{нас}} - \mu_{\text{т}} = \mu_2^{\circ} + RT \ln a_{2,\ \text{нас}} - \mu_{\text{т}} = 0$$

т. е.

$$-RT \ln a_{2,\ \text{нас}} = \mu_2^{\circ} - \mu_{\text{т}} = \Delta G^{\circ} \qquad \text{(VII, 17)}$$

Если при расчете a_2 в качестве стандартного состояния второго компонента принята чистая жидкость, то $\mu_{\circ 2}$ соответствует этому состоянию, а $\Delta G = \mu_2^{\circ} - \mu_{\text{т}}$ равно изменению функции G для плавления одного моля чистого второго компонента при температуре ниже точки плавления, соответственно ΔH равна теплоте плавления $\lambda_{2,\ \text{пл}}$. Учитывая сказанное, получаем из уравнений (VII, 17) и (IV, 19а):

$$-RT \ln a_{2,\ \text{нас}} = \lambda_{2,\ \text{пл}} + T\left[-R \ln a_{2,\ \text{нас}} - RT\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial T}\right)_{p,\ \text{нас}}\right]$$

* Это уравнение в несколько иной форме было предложено И. Ф. Шредером (1890) для растворимости малорастворимых веществ (предельно разбавленные растворы); оно называется *логарифмикой Шредера*.

Это уравнение после алгебраических преобразований дает выражение

$$\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial T}\right)_{p,\ \text{нас}} = \frac{\lambda_{2,\ \text{пл}}}{RT^2} \qquad \text{(VII, 16в)}$$

а для идеальных растворов ($a_2 = x$) — уравнение (VII, 16б).

В предельно разбавленных растворах $\overline{Q}_2 \neq \lambda_{2,\ \text{пл}}$, а $\gamma_2 = \frac{a_2}{x}$. Очевидно, для этих растворов

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial T}\right)_{p,\ \text{нас}} = \frac{\lambda_{2,\ \text{пл}}}{RT^2} - \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T}\right)_{p,\ \text{нас}} = \frac{\overline{Q}_2}{RT^2} \qquad \text{(VII, 16г)}$$

Проинтегрировав уравнение (VII, 16в) в пределах от температуры плавления T_0 второго компонента ($a_2 = 1$) до некоторой температуры $T < T_0$ и текущего значения активности a_2, получаем:

$$\ln a_2 = -\frac{\lambda_{2,\ \text{пл}}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) = -\frac{A}{T} + B \qquad \text{(VII, 18)}$$

т. е. в этом случае зависимость $\ln a_2$ от $1/T$ выражается прямой линией. Для идеального раствора ($a_2 = x$) уравнение (VII, 18) принимает вид:

$$\ln x = -\frac{\lambda_{2,\ \text{пл}}}{RT} + \frac{\lambda_{2,\ \text{пл}}}{RT_0} = -\frac{A}{T} + B \qquad \text{(VII,18 а)}$$

т. е. здесь имеет место линейная зависимость $\ln x$ от $1/T$ (рис. VII, 2).

В уравнение (VII, 18) не входят величины, характеризующие растворитель, из чего следует, что **идеальная растворимость вещества не зависит от природы растворителя**. Это показано на рис. VII, 2, в правом нижнем углу которого нанесены точки, отвечающие растворимости нафталина в некоторых растворителях при 25° С (в увеличенном масштабе эта часть рисунка показана в правом углу сверху). Эти точки ложатся очень близко одна к другой, так как величины растворимости нафталина в указанных растворителях различаются между собой на 1—2%.

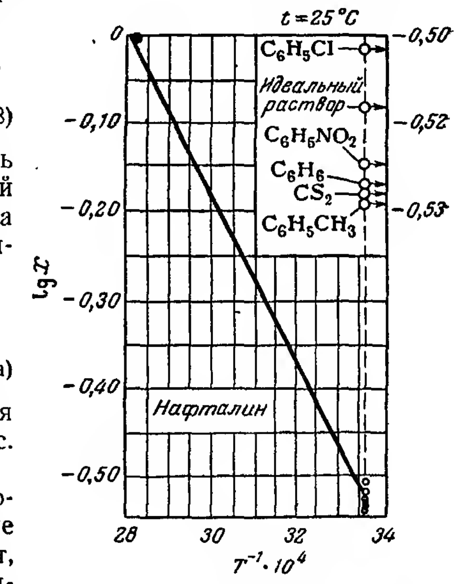


Рис. VII. 2. Зависимость растворимости нафталина от температуры.

На том же рисунке нанесена точка плавления нафталина ($\lg x = 0$; $t = 80°$ С).

Если рассчитать $\lambda_{2,\text{пл}}$ по уравнению (VII, 18а), исходя из растворимости нафталина в нитробензоле, близкой к идеальной ($x_2=0{,}295$), то получается $\lambda_{2,\text{пл}}=4650$ *кал/моль*, что немногим отличается от экспериментальной величины, равной 4560 *кал/моль*.

Для определения растворимости малорастворимых веществ нужно интегрировать уравнение (VII, 16а) и при интегрировании не выходить за область предельно разбавленных растворов *:

$$\ln\frac{x''}{x'}=\frac{\overline{Q}_2}{R}\cdot\frac{(T''-T')}{T''T'} \qquad \text{(VII, 19)}$$

Парциальную теплоту растворения $\overline{Q}_2$ в предельно разбавленных растворах можно вычислить по уравнению (VII, 19) из величин растворимости при двух различных температурах.

При малых концентрациях возможна замена отношения мольных долей отношениями объемных концентраций или других единиц концентрации:

$$\ln\frac{c_2''}{c_2'}=\frac{\overline{Q}_2}{R}\cdot\frac{T''-T'}{T''T'} \qquad \text{(VII, 19а)}$$

§ 7. Отклонения от идеальной растворимости

Растворимость в реальных растворах сильно отличается от идеальной. Вещества сходной химической природы нередко имеют совершенно различные растворимости в том или другом растворителе. Так, растворимость Li_2CO_3 в воде при 70° С в 100 раз меньше, чем растворимость K_2CO_3, а $LiNO_3$ и KNO_3 растворимы приблизительно одинаково.

Современные теоретические взгляды на взаимодействие компонентов в растворе помогают качественно объяснить отдельные факты растворимости, но уверенно предсказывать величины растворимости какого-либо вещества на основании данных для других веществ пока невозможно. На основании экспериментальных данных — кривых давления пара или иных термодинамических свойств раствора какого-либо вещества — можно, конечно, вычислить (через химические потенциалы или активность) растворимость компонента в каждом отдельном случае.

Легко видеть, что, как и для газов, положительные отклонения от закона Рауля — Генри вызывают уменьшение растворимости твердого вещества, а отрицательные отклонения — увеличение ее. Общие же закономерности ограничиваются качественными обобщениями, охватывающими лишь отдельные классы растворов.

* Так как γ_2 зависит от T и $\overline{Q}_2$ не равно $\lambda_{2,\text{пл}}$ вне области предельно разбавленных растворов.

Известно, например, что неполярные вещества лучше взаимно растворимы (так же, как полярные), чем неполярное вещество в полярном растворителе или обратно. Так, соли, мочевина, низшие спирты хорошо растворимы в воде и плохо в углеводородах. Очевидно, наличие диполей у однородных и разнородных полярных молекул вызывает взаимное их притяжение и увеличивает растворимость, тогда как неполярные молекулы выталкиваются из полярного растворителя вследствие дипольной ассоциации его молекул.

Лишь для неполярных веществ (главным образом — органических), растворы которых обнаруживают небольшие положительные отклонения от закона Рауля—Генри, удается построить полуколичественную статистическую теорию растворимости, согласно которой основным фактором, определяющим растворимость твердого тела в различных жидких растворителях, является разность квадратных корней внутренних давлений жидких компонентов. С ростом этой разности растворимость уменьшается (см. стр. 235).

Сложное взаимодействие факторов, определяющих растворимость, приводит к тому, что в некоторых случаях растворимость у м е н ь ш а е т с я с ростом температуры, тогда как количественные теории предсказывают рост растворимости с температурой.

§ 8. Выделение твердого растворителя из растворов. Криоскопия

Изложенные факты и закономерности, относящиеся к растворимости твердых тел в жидкостях, охватывают и выделение твердого растворителя при охлаждении. В самом деле, температура затвердевания раствора с малой концентрацией растворенного вещества (точнее, температура н а ч а л а затвердевания) обычно есть не что иное, как температура, при которой этот раствор становится н а с ы щ е н н ы м относительно твердого растворителя.

При температуре начала затвердевания раствор и твердый растворитель находятся в равновесии и давления насыщенного пара растворителя над раствором и над твердым растворителем должны быть равны *. Так как давление пара растворителя над раствором всегда меньше, чем давление пара над жидким растворителем при той же температуре, то раствор будет затвердевать при более низкой температуре, чем растворитель. Это видно из рис. VII, 3.

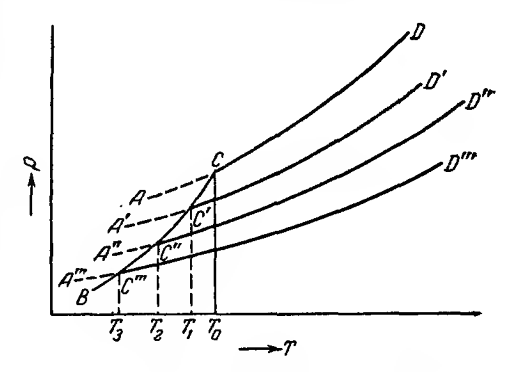


Рис. VII.3. Понижение температуры затвердевания растворов.

На этом рисунке кривая AD показывает зависимость давления насыщенного пара чистого жидкого растворителя от температуры,

* В общем случае должны измеряться парциальные давления пара растворителя, но в большом числе случаев растворенное вещество нелетуче и прямое измерение общего давления дает давление пара летучего растворителя.

кривая BC — давление пара чистого твердого растворителя, кривые $A'D'$, $A''D''$ и $A'''D'''$ — давление пара растворителя над растворами нелетучего вещества с постоянными концентрациями $x'<x''<x'''$ и т. д.

Точки пересечения кривых AD, $A'D'$, $A''D''$ и т. д. с кривой BC определяют температуры начала затвердевания соответственно чистого жидкого растворителя (T_0) и растворов (T_1, T_2 и т. д.). Из рисунка видно, что понижение температуры начала затвердевания $T_0—T_i$ становится более значительным по мере увеличения концентрации раствора.

Количественная зависимость между понижением температуры начала затвердевания раствора и концентрацией определяется из уравнений (VII, 18) или (VII, 18а) путем подстановки в уравнение (VII. 18) активности a_1 растворителя или его концентрации $x_1=1—x$ [в уравнение (VII, 18а)].

Если закон Рауля неприменим, то

$$\ln a_1 = -\frac{\lambda_{1,\text{ пл}}}{R}\cdot\frac{T_0-T_1}{T_0T_1} \qquad \text{(VII, 20)}$$

Если имеется идеальный раствор, то

$$\ln(1-x) = -\frac{\lambda_{1,\text{ пл}}}{R}\cdot\frac{T_0-T_1}{T_0T_1} \qquad \text{(VII, 20a)}$$

Из последнего уравнения находим:

$$T_0-T_1=\Delta T=-\frac{RT_0T_1}{\lambda_{1,\text{ пл}}}\ln(1-x) \qquad \text{(VII, 21)}$$

Так как величина x достаточно мала, то можно разложить логарифм в ряд и ограничиться первым членом разложения

$$-\ln(1-x)=x+\frac{x^2}{2}+\ldots$$

а также (поскольку разность ΔT мала) считать $T_0T_1=T_0^2$, тогда уравнение (VII, 21) приобретает вид:

$$\Delta T=\frac{RT_0^2}{\lambda_{1,\text{ пл}}}x \qquad \text{(VII, 22)}$$

В разбавленных растворах

$$x=\frac{n_2}{n_1+n_2}\approx\frac{n_2}{n_1}=\frac{w_2M_1}{w_1M_2}$$

(где M_1 и M_2 — молекулярные веса компонентов; w_1 и w_2 — их весовые количества в растворе). Подставив это выражение для x в уравнение (VII, 22) и полагая $w_1=1000$ *г* (тогда $w_2/M_2=m$ — моляльность раствора), получим:

$$\Delta T\approx\frac{RT_0^2M_1w_2}{\lambda_{1,\text{ пл}}w_1M_2}=\frac{RT_0^2M_1w_2}{\lambda_{1,\text{ пл}}1000M_2}=\frac{0{,}002T_0^2}{L_{1,\text{ пл}}}\cdot\frac{w_2}{M_2} \qquad \text{(VII, 23)}$$

$\left(L_{1,\text{ пл}}=\frac{\lambda_{1,\text{ пл}}}{M_1}\right.$ — удельная теплота плавления растворителя).

В уравнении (VII, 23) величина

$$\frac{0{,}002T_0^2}{L_{1,\text{ пл}}}=\text{const}=K \qquad \text{(VII, 24)}$$

зависит только от свойств чистого растворителя, таким образом

$$\Delta T=K\frac{w_2}{M_2}=Km \qquad \text{(VII, 25)}$$

Константа K характерна для данного растворителя и может быть для него вычислена по уравнению (VII, 24). Физический смысл этой константы таков: она равна понижению температуры затвердевания, которое наблюдалось бы в растворе одного моля вещества в 1000 *г* растворителя (при условии сохранения свойств предельно разбавленного раствора до этой концентрации) *.

Константа K называется *молекулярным понижением точки затвердевания раствора*. Уравнение (VII, 25) дает возможность определить молекулярный вес M_2 растворенного вещества по понижению точки затвердевания ΔT раствора этого вещества, содержащего w_2 граммов его в 1000 *г* растворителя.

Правильные результаты получаются, естественно, при отсутствии диссоциации или ассоциации молекул растворенного вещества в разбавленном растворе. Если молекулярный вес известен из других данных, то по понижению точки затвердевания раствора можно получить степень диссоциации или ассоциации молекул растворенного вещества.

Изучение температур затвердевания растворов называют *криоскопией* **, а метод определения молекулярных весов по уравнению (VII, 25) — *криоскопическим*. Константа K поэтому называется также *криоскопической константой*. В табл. VII, 3 приводятся криоскопические константы некоторых растворителей.

Для повышения точности измерения ΔT удобно пользоваться растворителями с высокими значениями K, например камфорой и камфеном, которые в последние десятилетия находят широкое применение (метод Раста).

Определение молекулярных весов криоскопическим методом является более точным, чем их определение эбуллиоскопическим методом.

В случае идеальных растворов уравнения (VII, 16б) и (VII, 20а) можно использовать для определения температур затвердевания растворов любого состава. Интегрируя уравнение

* Обычно при столь значительной концентрации, как $m=1$, законы предельно разбавленных растворов не соблюдаются. Кроме того, неприменимо разложение в ряд, использованное при выводе уравнения (VII, 22). Измерения ΔT производятся при моляльностях, значительно меньших единицы.

** Криоскопия — греческое слово, обозначающее «наблюдение охлаждения».

Таблица VII, 3

Криоскопические константы K некоторых растворителей

Растворитель	t пл. °С	L_1, пл. кал/г	K вычисленная по ур. (VII, 24)	K опытная
Вода	0	79,7	1,856	1,84
Бензол	5,5	29,92	5,146	4,9
Нитробензол	5,7	22,6	6,83	6,9
Уксусная кислота	16,6	43,7	3,81	3,9
Фенол	42,7	29,06	6,81	7,4
Бензофенол	47,9	21,70	9,42	9,5
Нафталин	80,1	34,66	7,14	7,1
Камфора	178,4	10,74	37,7	40

(VII, 16б), будем получать температуры начала затвердевания растворенного вещества.

Используя уравнение (VII, 20а), можно определить температуры начала затвердевания растворителя*. В том случае, когда компоненты не образуют химических соединений, температуры начала затвердевания каждого компонента будут понижаться по мере увеличения его концентрации в растворе.

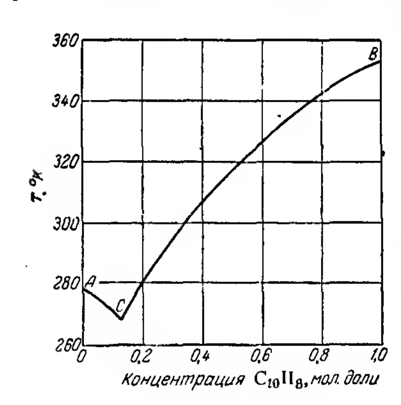


Рис. VII, 4. Температуры затвердевания растворов нафталина в бензоле.

Изображая графически соответствующие температуры как функцию состава, получим на диаграмме две кривые, как это показано на рис. VII, 4, для идеального раствора нафталина в бензоле.

Кривая AC — температуры начала затвердевания бензола, а кривая BC — температуры начала затвердевания нафталина. Обе кривые пересекаются в точке C, которая отвечает раствору, насыщенному обоими компонентами. Из этого раствора оба компонента будут совместно выделяться в твердом состоянии, образуя так называемую *эвтектическую смесь* или *эвтектику*. Точка C называется *эвтектической точкой*.

* При интегрировании уравнения (VII, 16б) в широких пределах T и x следует учесть зависимость $\lambda_{пл}$ от температуры по закону Кирхгоффа (см. стр. 68).

Найдем в качестве примера аналитические выражения для кривых затвердевания раствора нафталина в бензоле.

Мольную долю нафталина обозначим x, тогда мольная доля бензола будет $(1-x)$. Зависимость теплот плавления от температуры выражается уравнениями:

$$\lambda_{пл\, C_6H_6} = 2211 + 0,5T \qquad (а)$$

$$\lambda_{пл\, C_{10}H_8} = 2844 + 4,8T \qquad (б)$$

Подставив выражение (а) и (б) в уравнения (VII, 16б) и (VII, 20а) и интегрируя, получим:

для бензола

$$T_{пл} = 278,6\,°К \; [при\; (1-x) = 1]$$

и

$$\lg(1-x) = 1,4671 - \frac{483,17}{T} + 0,1093 \lg T \qquad (в)$$

для нафталина

$$T_{пл} = 353,4\,°К \; (при\; x = 1)$$

и

$$\lg x = -4,3952 - \frac{621,50}{T} + 2,4157 \lg T \qquad (г)$$

Так как в эвтектической точке выполняются оба уравнения, то, решая систему уравнений (в) и (г) путем подбора величин x и T, находим координаты эвтектической точки:

$$T_{эвт} = 268,5\,°К\; (t^{\circ}_{эвт} = -4,7\,°С); \quad x_{эвт} = 0,14$$

Для расчетов температур затвердевания неидеальных растворов нельзя применять уравнения (VII, 16б) и (VII, 20а). Применяя уравнение (VII, 16в) к растворителю и интегрируя его с использованием закона Кирхгоффа, можно из криоскопических данных вычислить активность растворителя в реальном растворе. Это один из наиболее точных методов вычисления активности.

§ 9. Выделение твердых растворов

Рассмотренные выше закономерности, относящиеся к растворимости твердых веществ в жидкости и понижению точки затвердевания растворов, имеют место в том случае, когда из раствора выделяются чистые твердые компоненты. Между тем нередко при охлаждении раствора выделяются твердые растворы — однородные кристаллические фазы переменного состава, состоящие из двух или нескольких компонентов. В этом случае давление пара компонента над твердым раствором (кривая bc на рис. VII, 5) меньше, чем над чистой твердой фазой (кривая BC), и равновесие жидкого и твердого раствора осуществляется не при температуре T_1, которой отвечает точка C', а при более высокой температуре T_2, определяемой точкой c' пересечения кривой $C'D'$ (давление пара над жидким раствором) с кривой bc. При этом температура T_1 может быть ниже T_0 — температуры затвердевания чистого растворителя (рис. VII, 5, $а$) или выше ее (рис. VII, 5, $б$).

Найдем зависимость температуры затвердевания раствора, из которого выделяются твердые растворы, от концентрации. Если жидкий и твердый растворы идеальны и концентрация растворителя в жидком растворе равна $(1-x)_ж$, а в твердом растворе — $(1-x)_т$, то (так как химические потенциалы растворителя в обеих фазах равны):

$$\mathring{\mu}_т + RT\ln(1-x)_т = \mathring{\mu}_ж + RT\ln(1-x)_ж$$

или

$$\Delta G = -RT\ln\frac{(1-x)_ж}{(1-x)_т} = \mathring{\mu}_ж - \mathring{\mu}_т$$

Здесь ΔG°, как и прежде, изменение G при плавлении чистого компонента.

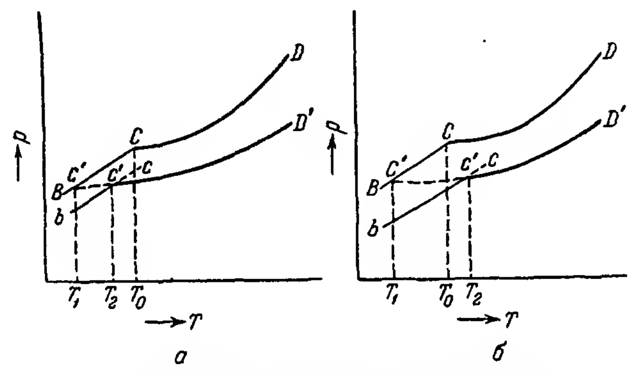


Рис. VII, 5. Понижение температуры затвердевания при кристаллизации твердых растворов:
$а - T_2 < T_0$; $б - T_2 > T_0$.

Используя уравнение Гиббса—Гельмгольца и повторяя рассуждения, подобные приведенным выше (стр. 220), приходим к уравнению, аналогичному (VII, 20а):

$$\ln\frac{(1-x)_ж}{(1-x)_т} = -\frac{\lambda_{1,\,пл}}{R}\cdot\frac{\Delta T}{T_0T_1} \qquad (VII, 26)$$

Если оба раствора, жидкий и твердый, разбавлены, то

$$\ln(1-x)_ж \approx -x_ж \quad и \quad \ln(1-x_т) \approx -x_т$$

полагая также $T_0T_1 \approx T_0^2$, получаем:

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\lambda_{1,\,пл}}(x_ж - x_т) = \frac{RT_0^2}{\lambda_{1,\,пл}}x_ж\left(1-\frac{x_т}{x_ж}\right) \qquad (VII, 27)$$

и дальше аналогично уравнению (VII, 25):

$$\Delta T = Km_ж\left(1-\frac{m_т}{m_ж}\right) = Km_ж(1-k) = K'm_ж \qquad (VII, 28)$$

Здесь $\frac{m_т}{m_ж} = k$ — *коэффициент распределения* растворенного вещества между твердым и жидким раствором, а K' — кажущаяся криоскопическая константа.

Если $m_т = 0$, т. е. выделяется чистый твердый растворитель, то получается уравнение (VII, 25). При $k=1$ (т. е. при $m_т = m_ж$), очевидно, $\Delta T = 0$ и понижение точки затвердевания отсутствует.

Если $k<1$ $(m_т<m_ж)$, то $\Delta T>0$, т. е. раствор начинает затвердевать при более низкой температуре, чем чистый растворитель (рис. VII, 5, *а*). Наконец, при $k>1$ $(m_т>m_ж)$ $\Delta T<0$; в этом случае раствор начинает затвердевать при более высокой температуре, чем чистый растворитель (рис. VII, 5, *б*).

Системы, в которых $k>1$, наблюдаются часто; в этих случаях температура плавления более низкоплавкого вещества повышается по мере прибавления твердого вещества. Таковы, например, растворы β-нафтола в нафталине, золота в ртути и др.

Следует иметь в виду, что условия, при которых соблюдается уравнение (VII, 28), — идеальность обоих растворов и очень малые концентрации — редко осуществляются, поэтому, как правило, наблюдаются отклонения, часто очень значительные, величин ΔT от значений, рассчитанных по этому уравнению.

§ 10*. Зависимость растворимости твердых веществ от давления

Обычное представление о малом влиянии давления на равновесия между конденсированными фазами, например на растворимость твердых тел в жидкостях, справедливо лишь при небольших давлениях. Однако в настоящее время доступный для исследования и для техники диапазон давлений расширился до десятков тысяч атмосфер и влияние давления на растворимость оказалось значительным. Это видно, например, из приводимых ниже значений растворимости (x) NH_4NO_3 в воде при разных давлениях (P).

P (*кбар*)*	0,001	1	2	4	6	8	9	10	12
x (мольные доли)	0,676	0,616	0,563	0,473	0,403	0,345	0,319	0,297	0,254

В системе $NaCl—H_2O$ при 25° С и давлении около 17 *кбар* можно наблюдать появление «эвтектики» лед — твердая соль (17% NaCl).

Для выяснения общих закономерностей применим ту же схему вывода, которая была использована при исследовании зависимости растворимости от температуры. Дифференцируем по давлению уравнение (V, 14) $\mu_{2,\,нас} = \mathring{\mu}_{2,\,т}$ для насыщенного раствора одного твердого вещества в жидком растворителе:

$$\left(\frac{\partial\mu_{2,\,нас}}{\partial p}\right)_{x,\,T} + \left(\frac{\partial\mu_{2,\,нас}}{\partial x}\right)_{p,\,T}\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_{T,\,нас} = \left(\frac{\partial\mathring{\mu}_{2,\,т}}{\partial p}\right)_T \qquad (VII, 29)$$

На основании уравнений (IV, 16), (V, 9) и (V, 19):

$$\left(\frac{\partial\mu_{2,\,нас}}{\partial p}\right)_{x,\,T} = \overline{V}_{2,\,нас}$$

и

$$\left(\frac{\partial\mathring{\mu}_{2,\,т}}{\partial p}\right)_T = \mathring{V}_{2,\,т}$$

* 1 килобар (*кбар*) = 10^8 *н/м²* = 10^9 *дин/см²* ≈ 1000 *атм.*

15 Зак. 1505

где $\overline{V}_{2,\text{нас}}$ — парциальный мольный объем растворенного вещества в растворе; $V^{\circ}_{2,\text{т}}$ — мольный объем этого вещества в твердой фазе. Подставив эти значения в уравнение (VII, 29), находим:

$$\overline{V}_{2,\text{нас}} + \left(\frac{\partial \mu_{2,\text{нас}}}{\partial x}\right)_{p,T} \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_{T,\text{нас}} = V^{\circ}_{2,\text{т}} \qquad \text{(VII, 29a)}$$

Но

$$\mu_{2,\text{нас}} = \mu_{2,\text{ж}} + RT\ln a_2; \qquad \left(\frac{\partial \mu_{2,\text{нас}}}{\partial x}\right)_{p,T} = RT\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x}\right)_{p,T}$$

Подставив в уравнение (VII, 29a) и преобразуя, получим:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_{T,\text{нас}} = -\frac{\overline{V}_{2,\text{нас}} - V^{\circ}_{2,\text{т}}}{RT\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x}\right)_{p,T}}$$

Подставив $\partial x = x \cdot d\ln x$, преобразуем:

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial p}\right)_{T,\text{нас}} = -\frac{\overline{V}_{2,\text{нас}} - V^{\circ}_{2,\text{т}}}{RT\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln x}\right)_{p,T}} \qquad \text{(VII, 30)}$$

Разность $\overline{V}_2 - V^{\circ}_{2,\text{т}}$ равна приросту объема $\Delta\overline{V}_2$ при растворении моля твердого вещества в его насыщенном растворе.

В общем случае термодинамический расчет зависимости растворимости от давления возможен при знании зависимости активности растворенного вещества от концентрации раствора при данной температуре и различных давлениях.

В идеальном растворе $\left[\ln a_2 = \ln x \text{ и } \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln x}\right)_{p,T} = 1\right]$ уравнение (VII, 30) упрощается:

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial p}\right)_{T,\text{нас}} = -\frac{\Delta\overline{V}_2}{RT} \qquad \text{(VII, 30a)}$$

Уравнение (VII, 30a) носит название *уравнения Планка — ван Лаара.* Оно применимо к идеальным и предельноразбавленным растворам.

§ 11. Осмотическое давление

Все явления в растворах, рассмотренные ранее в этом разделе, относились к равновесным состояниям каждой гомогенной фазы переменного состава (раствора) и к равновесиям раствора с другими фазами (пар, твердое вещество). Равновесие осуществляется при обязательном равенстве температур и давлений во всех частях всех фаз, составляющих систему, и при постоянстве состава во всех участках одной фазы. При наличии же разностей химических потенциалов компонентов между участками одной фазы или между

разными фазами эти компоненты диффундируют в направлении падения своего химического потенциала до тех пор, пока различие в величинах химических потенциалов в разных частях системы не ликвидируется, т. е. пока не будет достигнут одинаковый состав во всех участках внутри каждой фазы и равновесное распределение компонентов между фазами. Необходимым условием для достижения такого равновесия является возможность свободного перехода всех компонентов из одного участка каждой фазы в другой участок и из одной фазы в другую.

Иная картина наблюдается в тех случаях, когда отдельные части системы разделены перегородками, которые непроницаемы для одних компонентов (например, растворенного вещества) и проницаемы для других компонентов (например, для растворителя). Простыми и давно известными примерами таких перегородок, называемых *полупроницаемыми*, являются кожа, пергамент и другие животные и растительные ткани.

Если сосуд *1* (рис. VII, 6), закрытый внизу полупроницаемой перегородкой, в котором находится водный раствор какого-нибудь вещества, поместить в сосуд *2* с водой, то вода будет проходить из сосуда *2* в сосуд *1*. Такой самопроизвольный переход воды (или любого растворителя) через полупроницаемую перегородку в раствор называется *осмосом*.

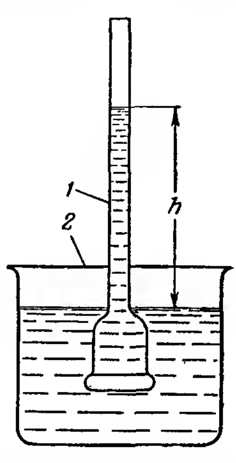


Рис. VII, 6. Простейший прибор для измерения осмотического давления:
1 — внутренний сосуд; *2* — внешний сосуд.

Сила (на единицу площади), заставляющая растворитель переходить через полупроницаемую перегородку в раствор (находящийся при том же внешнем давлении, что и растворитель), называется *осмотическим давлением*.

Вследствие осмоса уровень раствора в сосуде *1* повышается, создавая дополнительное давление, которое препятствует осмосу. При некоторой высоте h столба жидкости в сосуде *1* дополнительное давление достигает такой величины, при которой осмос прекращается, т. е. устанавливается равновесие между раствором данной концентрации и чистым растворителем, разделенными полупроницаемой перегородкой. Увеличивая извне давление в сосуде *1*, можно заставить воду переходить из сосуда *1* во внешний сосуд *2*. При этом концентрация раствора в сосуде *1* будет возрастать до тех пор, пока не достигнет значения, соответствующего увеличенному давлению; установится новое равновесие между раствором и растворителем.

Таким образом, равновесию между раствором заданной концентрации и чистым растворителем, разделенными полупроницаемой перегородкой, соответствует определенное гидростатическое давление в сосуде с раствором. Это давление равно осмотическому давлению и отличается от него только знаком.

Поскольку реально измеряемой величиной является именно гидростатическое давление, можно и само осмотическое давление определить, как дополнительное давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы предотвратить поступление в него (или удаление из него) растворителя через полупроницаемую перегородку.

Пфефер, пользуясь осмометром с полученной им полупроницаемой перегородкой из $Cu_2Fe(CN)_6$, измерил (1877) осмотическое давление водных растворов тростникового сахара. Основываясь на данных Пфефера, Вант-Гофф показал (1886), что в разбавленных растворах зависимость осмотического давления от концентрации раствора совпадает по форме с законом Бойля—Мариотта для идеальных газов. В позднейших, более точных исследованиях это положение было подтверждено, а также были точно измерены осмотические давления в концентрированных растворах, сильно превышающие давление идеальных газов.

В табл. VII, 4 приведены данные Беркли и Хартли (1906—1909) для осмотического давления π растворов тростникового сахара и глюкозы при 0° С. Там же приведены значения объема V, заключающего один моль растворенного вещества, и величины произведения πV, которые для растворов с концентрациями $c \leqslant 0,3$ *моль/л* равны постоянной величине 22,6 *л·атм/моль*.

Таблица VII, 4

Осмотическое давление растворов сахарозы и глюкозы при 0° С

Растворенное вещество	c *г/л*	V *л/моль*	π *атм*	$\frac{\pi}{c} = \pi V$ *(л·атм)/моль*
Сахароза	2,02	169,3	0,134	22,7
	10,0	34,2	0,66	22,6
	20,0	17,1	1,32	22,6
	45,0	7,6	2,97	22,6
	93,75	3,65	6,18	22,5
Глюкоза	99,8	1,804	13,21	23,8
	199,5	0,902	29,17	26,3
	319,2	0,564	53,19	30,0
	448,6	0,401	87,87	35,2
	548,6	0,328	121,18	39,7

Таблица VII, 5

Осмотическое давление раствора сахарозы ($m = 0,4$) при разных температурах

Температура		π *атм*	π/T *атм/град*	Температура		π *атм*	π/T *атм/град*
t, °С	T, °К			t, °С	T, °К		
0	273,2	9,44	0,0346	25	298,2	10,30	0,0346
10	283,2	9,79	0,0346	60	333,2	10,87	0,0327

Эта величина очень близка к значению pV для идеальных газов, равному 22,413 *л·атм*. При более высоких концентрациях πV растет.

Зависимость осмотического давления разбавленных растворов от температуры показана в табл. VII, 5, из которой видно, что осмотическое давление пропорционально абсолютной температуре.

Если вычислить значение величины $\pi V/T$ для объема раствора, содержащего один моль растворенного вещества, то окажется, что $\pi V/T = 0,0827$ *(л·атм)/(моль·град)*, т. е. эта величина в пределах точности измерения осмотического давления равна газовой постоянной [$R = 0,08305$ *(л·атм)/(моль·град)*].

Рассмотренные закономерности осмотического давления разбавленных растворов охватываются уравнением Вант-Гоффа:

$$\pi = cRT \tag{VII, 31}$$

где

$$c = \frac{n_2}{V} = \frac{w_2}{M_2 V}$$

Таким образом, осмотическое давление разбавленных растворов численно равно тому давлению, которое производило бы то же число молекул растворенного вещества, если бы оно в виде идеального газа занимало при данной температуре объем, равный объему раствора.

Найденное Вант-Гоффом близкое сходство между уравнениями для осмотического давления разбавленных растворов и для давления идеальных газов послужило основой для широко распространенного в конце XIX и начале XX века представления об осмотическом давлении как результате ударов молекул растворенного вещества о полупроницаемую перегородку. Это представление как неправильное было оставлено.

§ 12. Термодинамика осмотического давления

Растворитель и раствор, разделенные полупроницаемой перегородкой и находящиеся в равновесии, представляют две фазы, один из компонентов которых, свободно проходящий из одной

фазы в другую, должен иметь в обеих фазах равные химические потенциалы. В чистом растворителе его химический потенциал $\overset{\circ}{\mu}_1$ при постоянных температуре и внешнем давлении P_1 постоянен. В растворе же его значение μ_1 изменяется с изменением мольной доли x_1 и давления P_2 (последнее складывается из первоначального давления и дополнительного гидростатического давления в растворе, равного осмотическому давлению). Это изменение можно найти, дифференцируя равенство $\mu_1=\overset{\circ}{\mu}_1$ по x_1 и по P_2, учитывая, что $d\overset{\circ}{\mu}_1=0$:

$$d\mu_1=\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right)_{P_2,\,T}dx_1+\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P_2}\right)_{x_1,\,T}dP_2=d\overset{\circ}{\mu}_1=0 \qquad \text{(VII, 32)}$$

но

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P_2}\right)_{x_1,\,T}=\frac{\partial^2 G}{\partial n_1\cdot\partial P_2}=\left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{P,\,T}=\overline{V}_1 \qquad \text{(VII, 33)}$$

[см. уравнения (IV, 16) и (V, 19)].

Согласно уравнению (VI, 24)

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x}\right)_{P,\,T}=RT\left(\frac{\partial\ln a_1}{\partial x_1}\right)_{P,\,T} \qquad \text{(VII, 34)}$$

Сочетая уравнения (VII, 33), (VII, 34) и (VII, 32), получим:

$$RT\left(\frac{\partial\ln a_1}{\partial x_1}\right)_{P,\,T}dx_1+\overline{V}_1\,dP_2=0$$

и

$$dP_2=-\frac{RT}{\overline{V}_1}\left(\frac{\partial\ln a_1}{\partial x_1}\right)_{P,\,T}dx_1 \qquad \text{(VII, 34a)}$$

Считая $\overline{V}_1\approx\text{const}$, интегрируем от состояния чистого растворителя: $x_1=1$ $(a_1=1)$ и $P_2=P_1$ до концентрации x_1 и давления $P_2=P_1+\pi$:

$$P_2-P_1=\pi=-\frac{RT}{\overline{V}_1}\ln a_1 \qquad \text{(VII, 35)}$$

Так как в соответствии с уравнением (VI, 23)

$$a_1=\frac{p_1}{\overset{\circ}{p}_1}$$

то

$$\pi=-\frac{RT}{\overline{V}_1}\ln\frac{p_1}{\overset{\circ}{p}_1} \qquad \text{(VII, 35a)}$$

где p_1 и $\overset{\circ}{p}_1$ — соответственно давления насыщенного пара над раствором и над чистым растворителем.

Уравнения (VII, 35) и (VII, 35a) являются общими термодинамическими уравнениями для осмотического давления.

Отметим, что π пропорционально $\ln p_1/\overset{\circ}{p}_1$, этой же величине пропорциональны величины ΔT повышения температуры кипения и понижения температуры затвердевания раствора [см. уравнения (VI, 16) и (VII, 20a)], которые, таким образом, оказываются пропорциональными осмотическому давлению. Подставив в уравнение (VII, 35a) значение $p_1/\overset{\circ}{p}_1$ по уравнению Рауля, получим для идеальных растворов

$$\pi_{\text{ид}}=-\frac{RT}{\overline{V}_1}\ln x_1 \qquad \text{(VII, 36)}$$

и для идеальных бинарных растворов

$$\pi_{\text{ид}}=-\frac{RT}{\overline{V}_1}\ln(1-x) \qquad \text{(VII, 36a)}$$

Для разбавленных растворов $(x\ll 1)$ можно считать $-\ln(-x)\approx x$ и одновременно $x=\frac{n_2}{n_1+n_2}\approx\frac{n_2}{n_1}$, поэтому осмотическое давление разбавленных растворов будет равно

$$\pi_{\text{разб}}=\frac{RTx}{\overline{V}_1}=\frac{RT}{\overline{V}_1 n_1}n_2 \qquad \text{(VII, 37)}$$

Если $n_2\ll n_1$, то $\overline{V}_1 n_1$ практически равно объему раствора V, а $\frac{n_2}{V}=c_2$ — мольно-объемной концентрации. Окончательно получаем для разбавленных растворов

$$\pi_{\text{разб}}=c_2RT=\frac{w^2}{M_2V}RT$$

т. е. уравнение Вант-Гоффа (VII, 31). Таким образом, это уравнение справедливо только для **разбавленных** растворов, подчиняющихся закону Рауля. При повышении концентрации, даже если раствор подчиняется закону Рауля, т. е. идеален, уравнение (VII, 31) неприменимо и заменяется уравнением (VII, 36), в общем же случае неидеальных растворов справедливы лишь уравнения (VII, 35) или (VII, 35a). В этом можно убедиться, сравнивая экспериментальные и рассчитанные значения осмотического давления концентрированных растворов сахарозы (табл. VII, 6).

Если при $m=0{,}1$ все вычисленные значения согласуются с опытной величиной, то, начиная от $m=1$, только значения π, вычисленные по общему термодинамическому уравнению, хорошо согласуются с опытом. Уравнение же (VII, 36) для идеальных растворов дает величины много меньше опытных; особенно большие расхождения наблюдаются между опытными значениями и значениями, рассчитанными по уравнению Вант-Гоффа.

Давление реальных газов в обычных условиях, как правило, меньше давления идеальных газов вследствие влияния кохезионных

Таблица VII, 6

Осмотические давления растворов сахарозы при 30° С, найденные экспериментально и вычисленные

Моляльность раствора m	Осмотическое давление, *атм*			
	наблюденное	рассчитанное по уравнениям		
		(VII, 31)	(VII, 35а)	(VII, 36)
0,1	2,47	2,40	2,47	2,44
1,0	27,22	20,4	27,0	24,40
2,0	58,37	35,1	58,5	48,32
3,0	95,16	45,5	96,2	71,85
4,0	138,96	55,7	138,5	94,80
5,0	187,3	64,5	183,0	117,7

сил (сил притяжения между молекулами газа). Осмотическое давление реальных растворов значительно больше осмотического давления идеального раствора. Одно это обстоятельство указывает на то, что аналогия между осмотическим и газовым давлением случайна и не имеет существенного значения.

Определение осмотического давления, данное выше, и рассуждения, приведшие к выводу уравнения (VII, 35), показывают, что осмотическое давление является тем добавочным давлением, которое увеличивает химический потенциал растворителя в растворе и этим компенсирует уменьшение химического потенциала растворителя, вызванное растворением второго компонента. Такая компенсация создает возможность равновесия раствора с чистым растворителем в особых условиях (наличия полупроницаемой перегородки).

Надо иметь в виду, что использование осмотического давления, а также методов криоскопии, эбуллиоскопии и давления пара для определения молекулярного веса растворенного вещества возможно только при отсутствии ассоциации или диссоциации растворенного вещества в растворе.

Осмос и осмотическое давление имеют огромное значение в биологических явлениях, что связано с наличием в живых организмах полупроницаемых перегородок, например клеточных оболочек.

Постоянный осмос воды внутрь клеток создает там избыточное гидростатическое давление, обусловливающее прочность и упругость тканей. Равновесное осмотическое давление клеточного сока составляет 4—20 *атм*.

Осмотический коэффициент. Величина осмотического давления реального раствора, как указывалось выше, больше величины осмотического давления, рассчитанного по уравнению (VII, 36) в предположении, что раствор является

идеальным. Отношение между этими величинами растет с увеличением концентрации раствора, т. е. по мере того, как реальный раствор все больше отличается от идеального. Таким образом, отношение

$$\frac{\pi}{\pi_{ид}} = g \qquad \text{(VII, 38)}$$

характеризует отклонение поведения реального раствора от поведения идеального. Эта величина называется *осмотическим коэффициентом.*

Очевидно, если осмотический коэффициент ввести в уравнение (VII, 36), то рассчитанная по полученному таким образом уравнению величина будет отвечать осмотическому давлению реального раствора:

$$\pi = -g\frac{RT}{\overline{V}_1}\ln x_1 \qquad \text{(VII, 39)}$$

Сравнивая это уравнение с уравнением (VII, 35), можно установить связь между осмотическим коэффициентом и коэффициентом активности:

$$\pi = -g\frac{RT}{\overline{V}_1}\ln x_1 = -\frac{RT}{\overline{V}_1}\ln a_1 = -\frac{RT}{\overline{V}_1}\ln \gamma_1 x_1$$

откуда

$$\ln\gamma_1 = (g-1)\ln x_1 \qquad \text{(VII, 40)}$$

Осмотический коэффициент можно связать также с коэффициентом активности γ_2 растворенного вещества. Сочетая уравнение (VI, 36) $x d\ln\gamma_2 = -(1-x)d\ln\gamma_1$ с уравнением (VII, 40), получим:

$$x d\ln\gamma_2 = -(1-x)(g-1)d\ln(1-x) - (1-x)\ln(1-x)dg$$

или при малых значениях x, при которых $-\ln(1-x)\approx x$ и $(1-x)\approx 1$:

$$d\ln\gamma_2 = dg + (g-1)d\ln x \qquad \text{(VII, 41)}$$

Осмотический коэффициент g раствора и коэффициенты активности компонентов являются различными, но однозначно связанными между собой мерами отклонения раствора от идеальности.

Осмотический коэффициент удобен тем, что, вводя его как множитель в уравнения для некоторых свойств идеального раствора, тем самым учитывают отклонение реального раствора от законов идеально разбавленного раствора. Так, например, уравнение (VII, 21) для понижения температуры затвердевания идеального раствора может быть применено к реальному раствору в форме:

$$\Delta T = -g\frac{RT_0T_1}{\lambda_{1,\,пл}}\ln(1-x) = g\,\Delta T_{ид} \qquad \text{(VII, 42)}$$

или

$$\Delta T = -\frac{RT_0T_1}{\lambda_{1,\,пл}}\ln[\gamma_1(1-x)] \qquad \text{(VII, 42а)}$$

Коллигативные свойства растворов. Условия их использования для определения молекулярного веса растворенных веществ. Величина осмотического давления разбавленных растворов, в соответствии с уравнением (VII, 31), пропорциональна числу молекул всех веществ, растворенных в данном объеме раствора, и не зависит от природы растворенных веществ. Это же относится и к величинам некоторых других свойств разбавленных растворов, таких, как относительное понижение давления пара растворителя, понижение температуры затвердевания, повышение температуры кипения. Все перечисленные свойства разбавленных растворов носят название *коллигативных свойств.*

Величины коллигативных свойств прямо пропорциональны друг другу. Каждая из этих величин может быть использована для определения молекулярного веса растворенного вещества (среднего молекулярного веса, если растворено несколько веществ, или растворенное вещество частично ассоциировано или диссоциировано). Измерение осмотического давления как метод определения молекулярного веса нашло лишь ограниченное применение, главным образом для определения молекулярного веса высокомолекулярных веществ; в этом случае он обладает определенными преимуществами перед другими методами (см. стр. 244).

Следует отметить, что ассоциация молекул растворителя в жидкости и присоединение их к молекулам растворенных веществ (сольватация) не препятствует определению молекулярного веса растворенного вещества в разбавленных растворах. Ассоциация растворителя в паре мешает определению молекулярного веса вещества, растворенного в жидкости, так как все коллигативные свойства разбавленных растворов связаны с законом Рауля, который не выполняется, если пар растворителя ассоциирован. Примером такой жидкости может являться уксусная кислота, пар которой в значительной степени димеризован (ассоциирован в двойные молекулы).

§ 13*. Некоторые классы реальных растворов

Количественные закономерности, учитывающие отклонения свойств реальных растворов от свойств идеальных растворов, могут быть пока найдены лишь для отдельных классов растворов. Например, такие закономерности удалось установить для растворов неполярных неассоциированных жидкостей, для которых характерны небольшие отклонения от закона Рауля, а также для растворов, теплота образования которых из компонентов равна нулю, и некоторых других растворов.

Рассмотрим некоторые закономерности для указанных классов растворов в общей форме.

Регулярные растворы. В соответствии с уравнениями (VI, 24) и (VI, 25) химический потенциал компонента в реальном растворе равен:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i + RT \ln x_i \tag{VII, 43}$$

Для идеального раствора той же концентрации по уравнению (VI, 13) химический потенциал идеального раствора равен $\mu_{i,\,\text{ид}} = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$. Вычитая второе уравнение из первого, получаем:

$$\mu_i - \mu_{i,\,\text{ид}} = RT \ln \gamma_i \tag{VII, 44}$$

Принимая во внимание уравнения (IV, 13) (V, 9) и (V, 19), разность химических потенциалов можно выразить следующим уравнением:

$$\mu_i - \mu_{i,\,\text{ид}} = [\overline{H}_i - \overline{H}_{i,\,\text{ид}}] - T[\overline{S}_i - \overline{S}_{i,\,\text{ид}}] \tag{VII, 45}$$

где $\overline{H}_i$ и $\overline{S}_i$ соответственно парциальные энтальпия и энтропия. Очевидно, отклонения свойств реального раствора от свойств идеального раствора определяются двумя слагаемыми: тепловым $(\overline{H}_i - \overline{H}_{i,\,\text{ид}})$ и энтропийным $(\overline{S}_i - \overline{S}_{i,\,\text{ид.}})T$. Рассмотрим их поочередно.

Так как теплота образования идеальных растворов из жидких компонентов равна нулю, то $\overline{H}_{i,\,\text{ид}} = H_i^\circ$ и

$$\overline{H}_i - \overline{H}_{i,\,\text{ид}} = \overline{H}_i - H_i^\circ = \overline{Q}_i \tag{VII, 46}$$

где $\overline{Q}_i$ — парциальная теплота растворения компонента в реальном растворе.

Полная теплота образования Q для одного моля реального раствора из жидких компонентов:

$$Q = \Sigma x_i \overline{Q}_i \tag{VII, 47}$$

Выражение, стоящее в скобках последнего члена правой части уравнения (VII, 45), может быть представлено так:

$$\overline{S}_i - \overline{S}_{i,\,\text{ид}} = (\overline{S}_i - S_i^\circ) - (\overline{S}_{i,\,\text{ид}} - S_i^\circ) \tag{VII, 48}$$

Для определенного класса растворов с небольшими отклонениями от закона идеальных растворов можно предположить, что левая часть уравнения (VII, 48) равна нулю для каждого из компонентов раствора, т. е. что изменение парциальной энтропии каждого компонента при его переходе в раствор данного состава имеет такую же величину, как и соответствующая величина для идеального раствора:

$$\overline{S}_i - S_i^\circ = \overline{S}_{i.\,\text{ид}} - S_i^\circ \tag{VII, 48a}$$

Суммарное изменение энтропии при образовании одного моля раствора из чистых компонентов $\Delta S_{\text{см}}$ («энтропия смешения») получается суммированием величин (VII, 48a) для однородной функции состава:

$$\Delta S_{\text{см}} = \Sigma x_i \ (\overline{S}_i - S_i^\circ) = \Sigma x_i \ (\overline{S}_{i,\,\text{ид}}' - S_i^\circ) \tag{VII, 49}$$

(в общем случае) (в регулярном растворе)

Растворы, для которых правильны уравнения (VII, 48a) и (VII, 49), называются *регулярными растворами* (Гильдебранд, 1929).

Величину $\Delta S_{\text{см}}$ нетрудно найти. Напишем уравнение (VI, 13) для химического потенциала компонента идеального раствора в следующей форме:

$$\mu_{i,\,\text{ид}} - \mu_i^\circ = RT \ln x_i$$

Дифференцируя, с учетом уравнений (VII, 6) и (VII, 48a), получаем:

$$\overline{S}_i - S_i^\circ = -R \ln x_i \tag{VII, 50}$$

Таким образом, изменение энтропии при образовании моля идеального раствора, а также регулярного раствора определяется только его составом и для известного состава легко вычисляется.

Из уравнений (VII, 44), (VII, 45) и (VII, 48a) получаем:

$$RT \ln \gamma_i = \mu_i - \mu_{i,\,\text{ид}} = \overline{H}_i - H_i^\circ = \overline{Q}_i \tag{VII, 51}$$

Таким образом, для определения коэффициента активности компонента в регулярном растворе необходимо знать только парциальную теплоту растворения компонента $\overline{Q}_i$.

Уравнения (VII, 50) и (VII, 51) служат для термодинамического определения понятия «регулярный раствор». С этим определением можно сопоставить следующую молекулярно-кинетическую трактовку этого класса растворов. Если величина Q в уравнении (VII, 47) невелика, то можно предположить, что различие в энергиях взаимодействия однородных и разнородных молекул в растворе невелико и не сказывается на пространственном распространении молекул компонентов в растворе, которое остается хаотическим. Иначе говоря, небольшое различие в энергиях взаимодействия однородных и разнородных молекул не вызывает увеличения числа однородных (или разнородных)

молекулярных пар * по сравнению с средним статистическим. В этом случае энергетическое преимущество этих пар (большее их взаимное притяжение) недостаточно для значительного нарушения хаотического движения молекул. Энтропия смешения таких растворов приближенно приравнивается энтропии смешения идеальных растворов, в которых не образуются предпочтительно какие-либо пары молекул. Простейшее молекулярно-статистическое рассмотрение таких растворов приводит к уравнению для первого компонента бинарного раствора:

$$\frac{\overline{Q}_1}{RT} = \ln \gamma_1 = \frac{V_1^{\circ}}{RT}\varphi_2^2\left[\left(\frac{\Delta U_1^{\circ}}{V_1^{\circ}}\right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta U_2^{\circ}}{V_2^{\circ}}\right)^{1/2}\right]^2 = A\,(\delta_1 - \delta_2)^2\,\varphi_2^2 \qquad \text{(VII, 51а)}$$

где V_1° и V_2° — мольные объемы чистых жидких компонентов; ΔU_1° и ΔU_2° — внутренние энергии испарения чистых компонентов; $\varphi_2 = \dfrac{n_2 V_2^{\circ}}{n_1 V_1^{\circ} + n_2 V_2^{\circ}}$ — объемная доля второго компонента; $\delta_i = \left(\Delta U_i^{\circ}/V_i^{\circ}\right)^{1/2}$. Предполагается, что объем жидкостей не изменяется при смешении $\left(V_i^{\circ} = \overline{V}_i\right)$.

Аналогичный вид имеет уравнение для второго компонента бинарного раствора.

Выражение в квадратных скобках в уравнении (VII, 51а) не зависит от концентрации и характеризует различие в энергиях молекулярного взаимодействия чистых жидкостей, рассчитанных на единицу объема жидкости $\dfrac{\Delta U_1^{\circ}}{V_1^{\circ}}$ и $\dfrac{\Delta U_2^{\circ}}{V_2^{\circ}}$. Эти величины имеют смысл «интегральных» внутренних давлений жидкостей. Если они равны для двух компонентов, то $\ln \gamma_i = 0$ и раствор идеален. В связи с наличием в уравнении (VII, 51а) квадрата разности энергий испарения это уравнение может быть использовано только при наличии *положительных* отклонений от закона Рауля, так как квадрат скобки в уравнении (VII, 51а) и другие множители правой части положительны и $\ln\gamma_1 > 0$. Объединив не зависящие от состава раствора величины в постоянную b, получим:

$$\ln \gamma_1 = b_1 \varphi_2^2; \qquad \ln \gamma_2 = b_2 \varphi_1^2 \qquad \text{(VII, 51б)}$$

и

$$\overline{Q}_1 = RTb_1\varphi_2^2 = B_1\varphi_2^2; \qquad \overline{Q}_2 = RTb_2\varphi_1^2 = B_2\varphi_1^2 \qquad \text{(VII, 51в)}$$

где $B_i = RTb_i$.

* *Молекулярной парой* называется сочетание двух соседних (находящихся рядом) молекул А—А, В—В или А—В компонентов раствора, не связанных между собой какими-либо силами, кроме обычных межмолекулярных сил. Имеющиеся в данный момент сочетания молекул сменяются хаотически другими. Связь среднего числа соседних пар АА, ВВ и АВ с числами молекул А и В устанавливается теорией вероятности; если сочетания пар АА, ВВ и АВ энергетически равноценны, то числа пар АА, АВ и ВВ пропорциональны $(1-x)^2$, $(1-x)x$ и x^2 соответственно. Если энергия взаимодействия в каких-либо пар, например АВ, больше, чем энергия взаимодействия других пар (АА и ВВ), то среднее число пар АВ в любой момент времени будет больше, чем в первом случае; избыток определяется множителем $e^{q/RT}$, где $q = -2\varepsilon_{AB} + \varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}$ (ε — отрицательная величина).

Если объемы компонентов близки между собой $\left(V_1^{\circ} \approx V_2^{\circ}\right)$, то $\varphi_1 \approx 1 - x$ и $\varphi_2 \approx x$, тогда:

$$\overline{Q}_1 = Bx^2; \quad \overline{Q}_2 = B\,(1-x)^2 \qquad \text{(VII, 52)}$$

в этом случае $B_1 = B_2$ и теплота образования моля раствора $Q_{см}$ будет равна:

$$Q_{см} = (1-x)\,\overline{Q}_1 + x\overline{Q}_2 = B\,(1-x)\,x \qquad \text{(VII, 52а)}$$

Выражаемая этим уравнением симметричная параболическая зависимость теплоты образования моля раствора от мольной доли x (рис. VII, 7) характерна для регулярных растворов.

Используя уравнения (VII, 51а) и (VII, 51б), можно рассчитать растворимость твердого вещества в регулярном растворе.

Очевидно, что активность вещества в его реальном насыщенном растворе ($a_{2,\,нас} = x_{2,\,нас}\gamma_{2,\,нас}$) равна активности его в мыслимом идеальном насыщенном растворе ($a_{2,\,нас} = x_{2,\,нас,\,ид}$), т. е.

$$\ln x_{2,\,нас} = \ln x_{2,\,нас,\,ид} - \ln \gamma_{2,\,нас} \qquad \text{(VII, 53)}$$

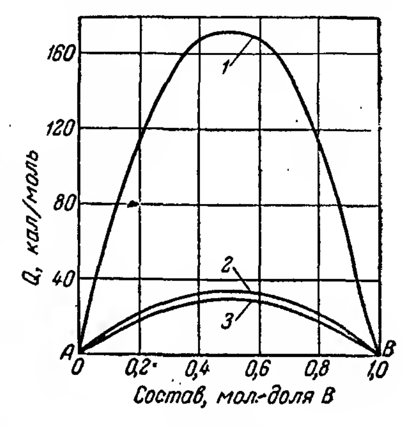


Рис. VII, 7. Зависимость теплоты образования 1 *моль* регулярных растворов от состава: 1 — $C_6H_6 - C_6H_{12}$; 2 — $C_6H_{12} - CCl_4$; 3 — $C_6H_6 - CCl_4$

Вычислив сначала идеальную растворимость [уравнения (VII; 18а)], находим по уравнению (VII, 51б) величину $\ln \gamma_{2,\,нас}$ для концентрации насыщения в идеальном растворе и, подставив эту величину в уравнение (VII, 53), вычислим $\ln x_{2,\,нас}$. Но использованная величина $\ln\gamma_2$ не соответствует этой концентрации. Находим новую величину $\ln \gamma_{2,\,нас}$ по уравнению (VII, 51б) и исправляем по уравнению (VII, 53) значение $\ln x_{2,\,нас}$. Повторяем несколько раз эти расчеты, пока два последовательных расчета не дадут достаточно близких значений $x_{2,\,нас}$.

В табл. VII, 7 приведены значения $\gamma_2 = x_{2,\,ид}/x_2$, вычисленные по уравнению (VII, 53) на основании опытных данных растворимости иода в различных растворителях, и величины $\delta_2 = \left(\Delta U_2^{\circ}/V_2^{\circ}\right)^{1/2}$ для иода, вычисленные по уравнению (VII, 51а). Табл. VII, 7 демонстрирует применимость теории регулярных растворов в частном случае указанных растворов иода. В самом деле, как видно из последнего столбца таблицы, величина δ_2 практически одинакова для растворов иода во всех жидкостях, что соответствует требованиям теории. Кроме того, значения δ_2 удовлетворительно согласуются со значением $\delta_2 = 13{,}6$, которое получается другим путем *.

На рис. VII, 8 изображена зависимость от температуры растворимости иода в разных растворителях. Из рисунка видно, что величины растворимости иода в разных растворителях различаются в десятки, а по данным табл. VII, 7 — в сотни раз; такое различие удовлетворительно предсказывается теорией регулярных растворов. Положительные отклонения от закона Рауля—Генри растут по мере понижения растворимости, достигая максимума у раствора иода

* Зная давление пара жидкого иода, можно вычислить (по уравнению Клапейрона—Клаузиуса) его теплоту испарения и изменение внутренней энергии при испарении, а затем, используя мольный объем жидкого иода, найти величину δ_2.

Таблица VII, 7

Значения растворимости и некоторых других величин для растворов иода в различных растворителях при 25° С

Растворитель	$x_2 \cdot 100$ мольн. % опыт	$\gamma_2 = x_{2,\text{ид}}/x_2$	V_1° $см^3/моль$	δ_1	δ_2
н-C_7H_{16}	0,0185	1400	227	5,7	14,2
н-C_6H_{14}	0,456	56,6	131,6	7,3	13,7
$SiCl_4$	0,499	51,8	115,3	7,6	13,9
изо-C_8H_{18}	0,592	43,6	166,1	6,9	13,1
1, 1-$C_2H_4Cl_2$	1,531	16,9	84,7	9,1	15,5
$TiCl_4$	2,15	12,0	110,5	9,0	14,1
$CHCl_3$	2,28	11,3	80,7	9,3	14,3
CS_2	5,46	4,73	60,6	9,9	14,1
1, 2-$C_2H_4Br_2$	7,82	3,30	86,6	10,4	14,1
Идеальный раствор	25,8	1,00	—	—	13,6

в четыреххлористом кремнии. При достаточно больших отклонениях жидкая фаза распадается на два слоя (это имеет место в растворах иода в четыреххлористом углероде).

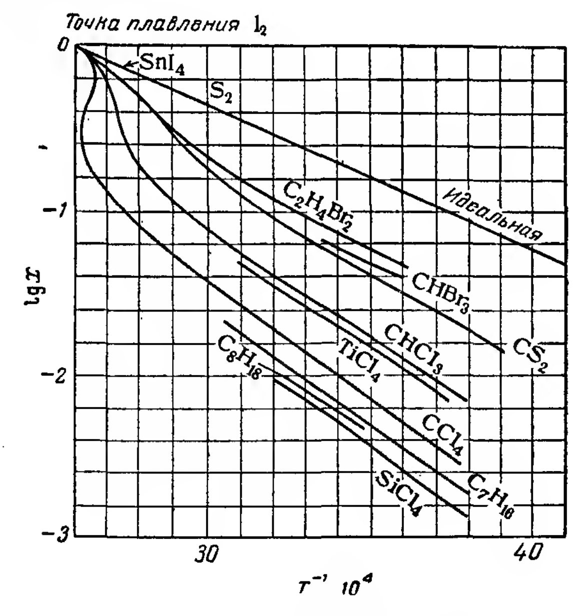


Рис. VII, 8. Зависимость растворимости иода в некоторых растворителях от температуры.

Атермальные растворы. Рассмотрим теперь класс растворов, теплота образования которых равна нулю.

Отсутствие теплоты смешения характерно для идеального раствора, но и неидеальные растворы могут в принципе обладать этим свойством. Такие неидеальные растворы называются *атермальными.*

Изменение химического потенциала при смешении и коэффициенты активности компонентов атермальных растворов определяются только энтропийным членом, ибо $Q = \Sigma x_i (\overline{H}_i - H_i^\circ) = 0$. Таким образом, из уравнения (VII, 45) следует:

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln a_i = -T(\overline{S}_i - S_i^\circ) = -T[\overline{S}_i - S_{i,\text{ид}}] + RT \ln x_i \quad \text{(VII, 54)}$$

отсюда

$$RT \ln \gamma_i = -T[\overline{S}_i - S_{i,\text{ид}}] \quad \text{(VII, 55)}$$

и

$$\Delta G = -T\Sigma x_i(\overline{S}_i - S_i^\circ) \quad \text{(VII, 56)}$$

Атермальные растворы можно рассматривать как такие идеальные по своим энергетическим свойствам растворы, которые не подчиняются закону Рауля вследствие значительного различия в величинах молекул компонентов и вытекающего отсюда значительного различия в молекулярных объемах. Как показывает молекулярно-статистический анализ, закон Рауля может соблюдаться при любых концентрациях и при условии равенства нулю теплоты смешения жидких компонентов только в тех случаях, когда мольные объемы компонентов близки между собой. Увеличение различия между мольными объемами приводит к отрицательным отклонениям от закона Рауля, т. е. к положительным избыточным энтропиям смешения [см. уравнения (VII, 55) и (VII, 56)].

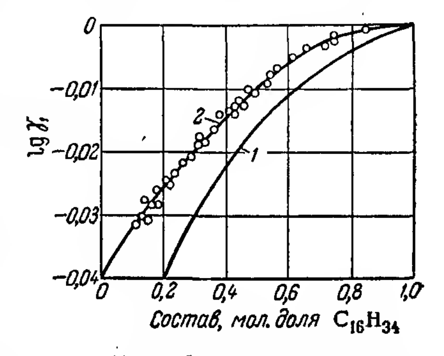


Рис. VII, 9. Зависимость коэффициента активности C_7H_{16} от состава раствора C_7H_{16}—$C_{16}H_{34}$:

1 — рассчитано без учета теплоты образования раствора; *2* — рассчитано с учетом теплоты образования раствора.

Атермальные растворы, рассматриваемые как более общий случай, чем идеальные растворы, являются предельным случаем, к которому близки растворы неполярных компонентов с сильно различающимися молекулярными объемами.

Теория атермальных растворов в ряде случаев хорошо предсказывает свойства реальных растворов. Это можно проиллюстрировать на примере расчета коэффициента активности (γ_1) гептана в его смесях с гексадеканом. На рис. VII, 9 представлена зависимость $\lg\gamma_1$ от состава раствора. Кривая *1* и *2* изображают результаты теоретических расчетов, причем во втором случае в расчетную формулу введен поправочный член, учитывающий небольшую теплоту образования раствора (50 *кал/моль*). Опытные значения $\lg\gamma_1$ показаны кружками. Как видно из рисунка, теоретический расчет хорошо описывает опытные данные.

Близки к атермальным многие растворы высокомолекулярных веществ в обычных растворителях. В этих растворах молекулы растворенного вещества в сотни и тысячи раз больше молекул растворителя.

§ 14. Термодинамические свойства растворов высокомолекулярных веществ

Характерной особенностью растворов высокомолекулярных веществ является большое различие размеров молекул растворенного вещества и растворителя. Вследствие этого ряд свойств

растворов высокомолекулярных веществ имеет специфические особенности *, хотя в общем эти растворы следуют тем же рассмотренным выше термодинамическим закономерностям, что и растворы низкомолекулярных веществ.

Величины теплот смешения в растворах высокомолекулярных веществ во многих случаях невелики. Это и понятно, так как часто молекулы растворителя близки по размерам и молекулярной природе к звеньям цепей полимеров, поэтому характер и величина взаимодействия между однородными и разнородными молекулами раствора одного и того же порядка. Теплота смешения действительно практически равна нулю в некоторых растворах, например в растворах полиизобутилена ($M_2=320\,000$ и $90\,000$) в изооктане и гуттаперчи в толуоле.

Во многих случаях теплоты образования растворов высокомолекулярных веществ больше или меньше нуля. Так, при растворении нитрата целлюлозы в циклогексаноне теплота выделяется ($Q_p<0$), а при растворении каучука в бензоле или толуоле теплота поглощается ($Q_p>0$). Характерно, что теплота растворения высокомолекулярных веществ мало зависит от концентрации раствора; при расчете на звено цепи она практически одинакова для полимеров разного молекулярного веса. Это значит, что взаимодействие каждого звена полимерной цепи с растворителем при растворении мало зависит от длины цепи. Это обстоятельство указывает на г и б к о с т ь цепей полимера.

Таким образом, растворы высокомолекулярных веществ близки к атермальным. Обращаясь к уравнениям (VII, 54), (VII, 55) и (VII, 56), видим, что термодинамические свойства высокомолекулярных веществ определяются, в первую очередь, энтропийным членом. Так как для этих растворов характерны большие положительные величины энтропии образования раствора, то коэффициенты активности компонентов этих растворов много меньше единицы.

Простейшим методом изучения термодинамических свойств растворов высокомолекулярных веществ является измерение давления пара растворителя.

* Вследствие этих особенностей растворы высокомолекулярных веществ в ряде случаев ведут себя как коллоидные растворы (малая скорость диффузии, высокая вязкость, явление набухания и др.). В соответствии с этим такие растворы считались раньше коллоидными растворами. Однако в противоположность коллоидным растворам они т е р м о д и н а м и ч е с к и у с т о й ч и в ы и поэтому являются и с т и н н ы м и молекулярными растворами. Следует отметить, что при растворении в некоторых растворителях высокомолекулярные вещества дают также коллоидные растворы. Так, натуральный каучук в бензоле дает истинный (молекулярный) раствор, а в воде — коллоидный (латекс). Растворы нитрата целлюлозы в ацетоне и растворы желатина в воде являются молекулярными растворами, а растворы нитрата целлюлозы в воде и растворы желатина в спирте — коллоидными растворами.

Здесь мы рассмотрим только молекулярные растворы полимеров.

На рис. VII, 10 изображена зависимость активности бензола (вычисленной из давлений пара) от состава раствора силикона $-CH_3[(CH_3)_2SiO]_nSi(CH_3)_3$ в бензоле. Отрицательные отклонения от закона Рауля увеличиваются с ростом степени полимеризации * силикона в растворе.

Степени полимеризации в рассматриваемом случае невелики ($P=13-180$). При больших степенях полимеризации отрицательные отклонения были бы больше, кривые активности растворителя легли бы еще ниже и приблизились бы вплотную к правому нижнему углу диаграммы.

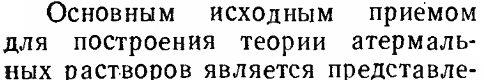


Рис. VII, 10. Зависимость от состава активности C_6H_6 в бензольном растворе силиконов разного молекулярного веса:
1 — $M=1140$; 2 — $M=3850$; 3 — $M=15700$.

Поскольку теплота образования растворов высокомолекулярных веществ имеет второстепенное значение для определения термодинамических свойств этих растворов, статистическая теория их разрабатывается в основном для крайнего случая атермальных растворов (в которых $\Delta H_p=0$) с введением поправок, учитывающих небольшие тепловые эффекты и использующих теорию регулярных растворов.

Основным исходным приемом для построения теории атермальных растворов является представление о растворе как о некоторой кристаллической решетке, узлы которой заняты молекулами растворителя и звеньями цепей молекул высокомолекулярных веществ. Рассматривается термодинамическая вероятность такой решетки при заданных числе молекул растворителя (n_1) и числе звеньев молекул полимеров (Pn_2), т. е. число возможных размещений этих молекул и звеньев в узлах решетки. Учитывается, что каждый узел решетки имеет z соседей (z — координационное число решетки), что звено простой цепи имеет соседями, как правило, $z-2$ молекулы растворителя и 2 звена соседа по цепи. В различных вариантах теории учитываются разветвления цепей, гибкость их, плотность распределения молекул растворителя вблизи молекулы полимера и вдали от нее и ряд других обстоятельств, в том числе и наличие теплового эффекта.

Некоторое представление о решеточной модели раствора может дать рис. VII, 11, где изображено определенное конкретное

* Степень полимеризации $P=\overline{M}_2/M_2^{\circ}$, где $\overline{M}_2$ — средний молекулярный вес полимера, а M_2° — молекулярный вес мономера.

16 Зак. 1505

распределение по узлам двумерной модели решетки молекул растворителя и гибких молекул полимера ($P=12$, $z=4$ в двухмерной модели).

Один из простейших вариантов статистической теории атермальных растворов, разработанный независимо Флори и Хаггинсом, приводит к уравнению для активности растворителя:

$$\ln a_1 = \frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{\overline{V}_2}{\overline{V}_1}\right)\varphi_2 + D\varphi_2^2$$

где φ_1 и φ_2 — объемные доли компонентов; $\overline{V}_2/\overline{V}_1$ — отношение мольных объемов полимера и растворителя; D — величина, отражающая энергию взаимодействия компонентов.

Рис. VII, 11. Решеточная модель раствора высокополимера.

В ряде случаев теория дает удовлетворительное совпадение с опытом.

Следует указать, что теории разработаны в основном для полимеров с молекулами — линейными цепями, какими и являются многие (но не все) соединения, пока они растворимы (каучук, целлюлоза). Для других растворимых высокомолекулярных веществ, например белков, где молекулы, по-видимому, шарообразны и, может быть, включают в себя молекулы растворителя, изложенные здесь в самых общих чертах представления и результаты теории атермальных растворов неприменимы.

Важная проблема растворимости в основе решается для полимеров так же, как и для обычных растворов. Как правило, линейные аморфные полимеры растворимы лучше кристаллических. Большая величина молекул высокомолекулярных веществ и гибкость их цепей, а также малая скорость диффузии приводят к тому, что процесс растворения протекает своеобразно. Первой стадией растворения аморфного полимера является *набухание*: молекулы растворителя проникают в объем полимера и раздвигают полимерные цепи. Одновременно лишь небольшое число полимерных молекул переходит в жидкий растворитель, образуя раствор малой концентрации. Процесс набухания протекает до полного использования растворителя с образованием гомогенного раствора. Это имеет место, однако, лишь при наличии неограниченной взаимной растворимости жидкого растворителя и аморфного полимера.

Если же взаимная растворимость ограничена, то по достижении равновесия образуются две фазы постоянного состава: набухший полимер и разведенный раствор полимера в растворителе.

При более высоких температурах взаимная растворимость растет и может быть достигнуто полное взаимное растворение. Если такой раствор охладить до более низкой температуры, то он разделяется на два слоя (коацервация), имеющие тот же состав, который достигается при длительной изотермической выдержке смеси полимера и растворителя. Это является убедительным доказательством термодинамической равновесности растворов высокомолекулярных веществ.

Сложность теории растворимости высокомолекулярных веществ, до сих пор недостаточно разработанной, заключается между прочим в том, что для каждой фракции полимера с молекулярным весом M_{2i} имеется свой коэффициент распределения между двумя жидкими слоями.

Как расчет термодинамических величин, отнесенных к молю раствора или компонента, так и развитие статистической теории требуют знания состава раствора, выраженного через мольные (x_i) или мольно-объемные (φ_i) доли компонентов. Для расчета этих величин необходимо знать молекулярные веса компонентов, особенно полимера. Эта задача не проста. Для определения молекулярного веса M_2 необходимо, как мы знаем, измерить коллигативное свойство предельно разбавленного раствора. Вследствие того, что в растворах высокомолекулярных веществ имеют место большие отрицательные отклонения от закона Рауля, свойства предельно разбавленных растворов проявляются лишь при малых концентрациях растворенного вещества. При этих условиях такие коллигативные свойства, как понижение давления пара или понижение точки затвердевания, используемые для определения молекулярного веса, становятся настолько малыми *, что их крайне трудно измерить. Только осмотическое давление таких растворов имеет достаточно точно измеримую величину [например, осмотическое давление 5%-ного раствора каучука в бензоле ($x_2=4\cdot10^{-8}$) равно 10 *мм рт. ст.*]. В связи с этим измерение осмотического давления растворов полимеров получило широкое распространение как метод определения молекулярного веса высокомолекулярных веществ в растворе. Точное измерение малых осмотических давлений

* Так, мольная доля каучука в однопроцентном растворе каучука с $M_2=100\,000$ в бензоле равна $7{,}8\cdot10^{-6}$, и если раствор этой концентрации является предельно разбавленным, то понижение температуры затвердевания равно 0,046° С.

проводится с помощью специальных, тщательно разработанных методик.

Для расчета величины M_2 по измеренному осмотическому давлению π заменяем в уравнении Вант-Гоффа мольно-объемную концентрацию c_2 объемно-весовой концентрацией $q_2 = w_2/v$:

$$c_2 = n/v = w_2/vM_2 = q_2/M_2$$

тогда из уравнения (VII, 31) получим:

$$\frac{\pi}{q_2} = \frac{RT}{M_2}$$

Здесь π/q_2 — так называемое *приведенное осмотическое давление*.

В растворе, подчиняющемся уравнению Вант-Гоффа, значение π/q_2 не зависит от концентрации. Опыт показывает, что в растворах полимеров это, как правило, не осуществляется. Приведенное осмотическое давление зависит от q_2 вплоть до очень малых концентраций и при этом различным образом в разных растворителях.

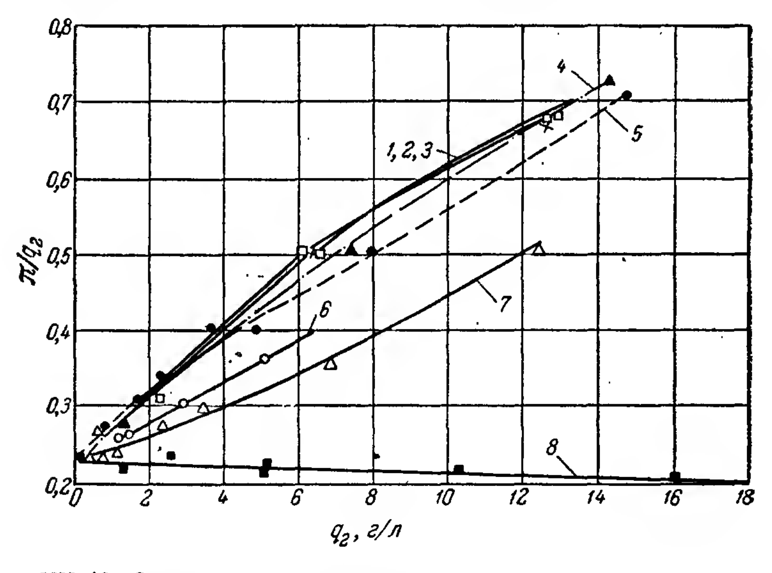


Рис. VII, 12. Зависимость от концентрации приведенного осмотического давления растворов нитрата целлюлозы в разных растворителях:

1 — этилбензоат (89%) — этанол (11%); 2 — метилсалицилат (80%) — метанол (20%); 3 — ацетофенон (97%) — этанол (3%); 4 — циклогексанон (94,2%) — этанол (5,8%); 5 — ацетон; 6 — уксусная кислота; 7 — метанол; 8 — нитробензол.

На рис. VII, 12 изображена зависимость π/q_2 от q_2 для растворов нитрата целлюлозы (один и тот же препарат) в различных растворителях. На оси абсцисс отложена величина q_2 в *г/л*.

Все кривые пересекаются при концентрации, равной нулю, где $\lim \frac{\pi}{q_2} = 0{,}23$ и

$$M_2 = \frac{RT}{\lim \frac{\pi}{q_2}} = 76\,000$$

Для облегчения эмпирической экстраполяции кривых к $q_2 = 0$ зависимость осмотического давления от концентрации выражают степенным рядом:

$$\pi = \frac{RT}{M_2} q_2 + Bq_2^2 + Cq_2^3 + \ldots$$

Константы* B и C отражают отклонение раствора от закона предельно разбавленных растворов (закона Вант-Гоффа), связанное со значительной величиной q_2 и со специфическим взаимодействием между растворителем и растворенным веществом.

Составив степенной ряд для величины π, находим M_2 из коэффициента при q_2 путем обработки опытных данных методом наименьших квадратов.

Обычно раствор полимера содержит молекулы растворенного вещества различных размеров и измеряемый описанным путем молекулярный вес является средним по числам молекул:

$$\overline{M}_2 = \frac{\Sigma M_{2i} x_{2i}}{\Sigma x_{2i}}$$

Путем фракционирования полимера в растворе с помощью дробного осаждения, диффузии и других методов можно получить фракции, в которых молекулярный вес изменяется в более узких границах. Измерение осмотического давления отдельных фракций приводит к молекулярным весам M_{2i} (тоже некоторым средним, но для узких пределов) вещества в этих фракциях, что позволяет установить степень полимеризации P_i отдельных фракций полимера:

$$P_i = \frac{M_{2i}}{M_0}$$

Здесь M_0 — молекулярный вес мономера.

Следует иметь в виду, что далеко не всегда величина молекулярного веса данного полимера надежно установлена или даже просто измерена. Поэтому свойства растворов высокомолекулярных веществ нередко сопоставляются не с истинными мольными долями, а с весовыми концентрациями или с условными мольными долями x'. Последние рассчитываются так, что полимеризация игнорируется. В растворе с мольной долей растворителя $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ условная мольная доля рассчитывается из равенства $x_1' = \frac{n_1}{n_1 + Pn_2}$,

* Эти константы называются *вириальными коэффициентами* (вторым и третьим) по аналогии с соответствующими величинами в газах; однако эта аналогия не может считаться обоснованной.

где P — степень полимеризации, т. е. среднее число молекул мономера, образующих одну молекулу полимера. При больших значениях P величина x_1' много меньше величины x_1. Очевидно, что при рассмотрении активности растворителя $a_1 = p_1/p_1^{\circ}$ как функции не истинной мольной доли x_1, а условной мольной доли x_1', кажущееся отрицательное отклонение будет намного меньше истинного, оно может даже изменить знак и стать положительным, что не будет, естественно, отражать подлинные свойства раствора полимера.

УЧЕНИЕ О ХИМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ГЛАВА VIII

ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В ГАЗАХ И РАСТВОРАХ

§ 1. Химическое равновесие. Условия химического равновесия

В исследованиях Н. Н. Бекетова (1865) было показано, что направление химической реакции в ряде случаев зависит от давления газа и от концентрации раствора и при известных значениях этих величин реакция может прекратиться, не дойдя до конца. Он писал: «При некотором давлении CO_2 производит в растворе уксусной кислоты осадок углекислой соли, а растворение мрамора, который я постоянно употреблял в своих опытах, в свою очередь при некотором давлении прекращается, несмотря на избыток кислоты. ...Итак, не было никакого сомнения, что при густоте углекислоты, соответствующей 17 атмосферам давления, действие ее и уксусной кислоты уравновешивается. ...Химическое действие газов зависит от давления и, смотря по величине давления, может даже совершаться в обратном направлении» *.

Аналогичное явление наблюдается и при других химических реакциях. Таким образом, химические реакции — обратимы: наряду с химическим взаимодействием между исходными веществами (*прямая реакция*) протекает химическое взаимодействие между продуктами реакции (*обратная реакция*), в результате которого снова образуются исходные вещества. По мере протекания процесса скорость прямой реакции (количество молекул продуктов реакции, образующихся в секунду) уменьшается, а скорость обратной реакции (количество молекул этих продуктов, прореагировавших в секунду) увеличивается. Когда обе скорости сравняются, наступает состояние *химического равновесия* — число молекул веществ, составляющих химическую систему, перестает меняться и остается постоянным во времени при неизменных внешних условиях. Таким образом, химическое равновесие является динамичным и подвижным — с изменением внешних условий равновесие сдвигается в одну или в другую сторону и возвращается к исходному состоянию, если внешние условия достигают первоначальных значений. Бесконечно малое изменение внешних условий влечет за

* Н. Н. Бекетов, Исследования над явлениями вытеснения одних металлов другими, 1865, стр. 83—84.

собой также бесконечно малое изменение состояния равновесия. Следовательно, химические реакции могут протекать как термодинамически равновесные процессы, т. е. к ним можно применять общие условия термодинамического равновесия.

Изменение изобарного потенциала G системы, в которой протекает химическая реакция, определяется уравнением (V, 7):

$$dG = -S\,dT + V\,dp + \mu_1\,dn_1 + \mu_2\,dn_2 + \ldots$$

Однако в этом случае изменения масс компонентов dn_1, dn_2 ... не являются независимыми, а связаны стехиометрическими соотношениями. Если массы компонентов химической реакции

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots = \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots \qquad \text{(VIII, 1)}$$

выражены в молях, то их изменения пропорциональны стехиометрическим коэффициентам уравнения химической реакции, взятым с соответствующим знаком (минус — для исчезающих веществ и плюс — для образующихся):

$$\frac{dn_1}{-\nu_1} = \frac{dn_2}{-\nu_2} = \ldots = \frac{dn_1'}{\nu_1'} = \frac{dn_2'}{\nu_2'} = \ldots = d\chi \qquad \text{(VIII, 2)}$$

Здесь dn_1, dn_2 и т. д. — изменения масс A_1, A_2, ... исходных веществ, а dn_1', dn_2' — изменения масс A_1', A_2', ... продуктов реакции, выраженной уравнением (VIII, 1). Отношение изменения массы dn_i к стехиометрическому коэффициенту ν_i одинаково для всех участников реакции и может быть записано в форме дифференциала некоторой величины χ. Эта величина, так называемая *химическая переменная* *, показывает массу каждого компонента, вступившую к данному моменту в реакцию и измеренную в эквивалентных единицах, отвечающих уравнению реакции. Например, в реакции

$$4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$$

единицами масс для компонентов будут ($4HCl$), (O_2), ($2H_2O$), ($2Cl_2$), т. е. учетверенная грамм-молекула HCl, удвоенная грамм-молекула H_2O и т. д. Изменения масс, измеренные в эквивалентных единицах, одинаковы в данной химической реакции для всех компонентов к любому данному моменту и равны χ.

Химическая переменная характеризует только одну определенную химическую реакцию. Если в системе протекают несколько реакций, то для каждой из них имеется своя химическая переменная (χ_1, χ_2, ...).

* Она называется также *числом пробегов реакции* или *степенью продвижения реакции*.

Подставив выражения для dn_i из уравнения (VIII, 2) в уравнение (V, 7), получим

$$dG = V\,dp - S\,dT - \nu_1\mu_1\,d\chi - \nu_2\mu_2\,d\chi - \ldots$$
$$\ldots + \nu_1'\mu_1'\,d\chi + \nu_2'\mu_2'\,d\chi = V\,dp - S\,dT + \Sigma(\nu_i\mu_i)\,d\chi \qquad \text{(VIII, 3)}$$

Изобарный потенциал системы G здесь является функцией трех переменных: p, T и χ. Частная производная этой функции по химической переменной χ равна алгебраической сумме произведений $\nu_i\mu_i$:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \chi}\right)_{p,T} = \Sigma\nu_i\mu_i \qquad \text{(VIII, 4)}$$

При постоянных давлении и температуре уравнение (VIII, 3) принимает вид:

$$(\partial G)_{p,T} = \Sigma(\nu_i\mu_i)\,d\chi \qquad \text{(VIII, 5)}$$

Для реакции, протекающей самопроизвольно при постоянных давлении и температуре, $dG < 0$ (см стр. 113) и, следовательно, $\Sigma(\nu_i\mu_i) < 0$, так как $d\chi$ по определению положительно.

Когда реакция находится в состоянии равновесия, функция $G = f(\chi)$ имеет минимальное значение и

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \chi}\right)_{p,T} = \Sigma(\nu_i\mu_i) = 0 \qquad \text{(VIII, 6)}$$

Это равенство выражает в общей форме условие химического равновесия.

Изменение изобарного потенциала в химической реакции при постоянных давлении и температуре $(\partial G)_{p,T} = \sum\limits_i(\nu_i\mu_i)\,dx$ можно представить как произведение результирующей обобщенной силы реакций $\sum\limits_i \nu_i\mu_i$ на прирост обобщенной координаты — «пробега» данной реакции — $d\chi$. При равновесии результирующая обобщенная сила равна нулю, т. е. обобщенные силы прямой и обратной реакции равны между собой.

Исходя из уравнения (V, 5), можно изложенным выше путем найти выражения для функции F, аналогичные уравнениям (VIII, 4), (VIII, 5) и (VIII, 6):

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \chi}\right)_{V,T} = \Sigma(\nu_i\mu_i) \qquad \text{(VIII, 4a)}$$

$$(\partial F)_{V,T} = \Sigma(\nu_i\mu_i)\,d\chi \qquad \text{(VIII, 5a)}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \chi}\right)_{V,T} = \Sigma(\nu_i\mu_i) = 0 \qquad \text{(VIII, 6a)}$$

§ 2. Закон действия масс

Связь между равновесными концентрациями или парциальными давлениями веществ, участвующих в химической реакции, выражается законом действия масс, количественная формулировка и кинетический вывод которого были даны (1867) Гульдбергом и Вааге.

Закон действия масс можно вывести из уравнения (VIII, 6), если химические потенциалы выразить как функции концентраций, парциальных давлений и т. п. компонентов, участвующих в реакции. Соответствующие функции определяются уравнениями (V, 26), (V, 26а) и (V, 26б), если компоненты являются идеальными газами, или уравнением (V, 27), если компоненты — реальные газы. Для растворов химический потенциал в уравнении (VIII, 6) заменяется уравнениями (VI, 13) для идеальных растворов или (VI, 24) для реальных растворов.

В качестве основных исходных уравнений при рассмотрении газовых реакций используются выражение (V, 26а): $\mu_i = g_i'(T) + RT \ln p_i$ (для смеси идеальных газов) и выражение (V,27): $\mu_i = g_i'(T) + RT \ln f_i$ (для смеси реальных газов).

Подставив значение химического потенциала из уравнения (V, 26а) в уравнение (VIII, 6), получим при равновесии:

$$\Sigma \nu_i g_i'(\mathrm{T}) + R\mathrm{T}\Sigma\nu_i \ln p_{i,\,\text{равн}} = 0 \qquad \text{(VIII, 7)}$$

откуда

$$\Sigma \nu_i \ln p_{i,\,\text{равн}} = \frac{-\Sigma\nu_i g_i'(\mathrm{T})}{R\mathrm{T}} = f(\mathrm{T}) \qquad \text{(VIII, 8)}$$

т. е. левая часть уравнения есть функция только температуры.

Опускаем индекс «равн» и заменяем сумму логарифмов p_i логарифмом произведения p_i, а $f(T)$ — логарифмом некоторой функции $K_p(T)$:

$$\ln \prod_i \left(p_i^{\nu_i}\right) = -\frac{\Sigma\nu_i g_i'(\mathrm{T})}{R\mathrm{T}} = \ln K_p(\mathrm{T}) \qquad \text{(VIII, 8а)}$$

или

$$\prod_i \left(p_i^{\nu_i}\right) = \frac{p_1'^{\nu_1'} p_2'^{\nu_2'} \ldots}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \ldots} = K_p(\mathrm{T}) \qquad \text{(VIII, 9)}$$

Величина K_p, выраженная через равновесные парциальные давления в идеальной газовой смеси, есть функция только температуры и не зависит от суммарного давления и парциальных давлений компонентов в исходной смеси, т. е. от относительных исходных количеств компонентов. При постоянной температуре $K_p = \text{const}$.

Величина K_p называется *константой химического равновесия* (или, короче, *константой равновесия*), а уравнение (VIII, 9) — *законом действия масс.*

Величина $\dfrac{p_1'^{\nu_1'} p_2'^{\nu_2'} \ldots}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \ldots}$ при постоянной температуре не зависит от того, с какой стороны достигнуто равновесие [т. е. от того, протекала ли реакция (VIII, 1) слева направо или справа налево], так как перемена знаков обеих сумм в уравнении (VIII, 7) на обратные не нарушает этого равенства и правильности последующих рассуждений.

Имея дело с реальными газами, используем уравнение (V, 27) и совершенно тем же путем при $T = \text{const}$ получаем:

$$K_f = \frac{f_1'^{\nu_1'} f_2'^{\nu_2'} \ldots}{f_1^{\nu_1} f_2^{\nu_2} \ldots} \qquad \text{(VIII, 10)}$$

Величина K_f не зависит от давления, величина же K_p для равновесной смеси реальных газов зависит от давления и по мере уменьшения его стремится к величине K_f, поскольку реальная газовая смесь приближается к идеальному состоянию.

В применении к конкретной химической реакции, например синтезу аммиака

$$3H_2 + N_2 = 2NH_3$$

константы равновесия K_p и K_f приобретают следующий вид:

$$K_p = \frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2} p_{N_2}}; \quad K_f = \frac{f^2_{NH_3}}{f^3_{H_2} f_{N_2}} \qquad \text{(VIII, 11)}$$

Важно помнить, что вид выражения для константы равновесия и ее числовое значение зависят от того, в каком направлении и для каких количеств написано стехиометрическое уравнение реакции. Так, уменьшив вдвое коэффициент уравнения синтеза аммиака

$${}^3/_2 H_2 + {}^1/_2 N_2 = NH_3$$

получим иное выражение и иную величину константы равновесия.

$$K_p' = \frac{p_{NH_3}}{p^{3/2}_{H_2} p^{1/2}_{N_2}} = \sqrt{K_p} \qquad \text{(VIII, 12)}$$

Как будет показано ниже, это выражение, несмотря на дробные степени, более удобно для числовых расчетов, чем первоначальное.

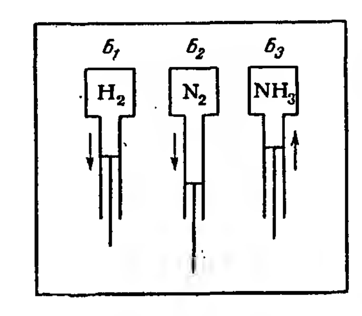
Если уравнение реакции написать в обратном направлении:

$$2NH_3 = 3H_2 + N_2$$

то константа равновесия примет вид:

$$K''_p = \frac{p^3_{H_2} p_{N_2}}{p^2_{NH_3}} = \frac{1}{K_p} \qquad (VIII, 13)$$

Очевидно, возможно большое число различных написаний уравнения одной и той же химической реакции и различных числовых значений константы одного и того же равновесия, что не может вызвать путаницы, если запись числового значения константы равновесия всегда сопровождается записью соответствующего уравнения реакции или полной записью выражения константы по образцу уравнения (VIII, 11).



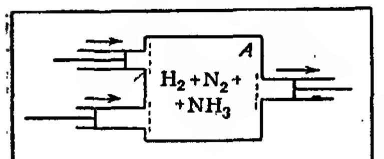


Рис. VIII, 1. Ящик Вант-Гоффа.

Закон действия масс может быть выведен совершенно другим, однако тоже термодинамическим путем, а именно так называемым *методом циклов*.

Метод циклов имеет преимущество наглядности. Однако им не всегда удобно пользоваться, так как в более сложных случаях трудно разбить процесс на простые и легко количественно учитываемые частные процессы.

Принцип излагаемого ниже вывода дан Вант-Гоффом (1886) и носит название метода *ящика Вант-Гоффа*. Изложим этот метод для частного случая реакции синтеза аммиака.

В очень большом ящике A (рис. VIII, 1), помещенном в термостат с постоянной температурой T, находится равновесная смесь водорода, азота и аммиака с парциальными давлениями p_{H_2}, p_{N_2} и p_{NH_3}. Ящик имеет три отверстия, закрытые отодвигающимися заслонками и, кроме того, перегородками (отмечены пунктиром), каждая из которых проницаема для одного из газов и непроницаема для других. В отдельных, очень больших резервуарах $Б_1$, $Б_2$, $Б_3$, также термостатированных, имеются запасы чистых водорода, азота и аммиака при произвольно выбранных давлениях P_{H_2}, P_{N_2} и P_{NH_3}. К отверстиям в этих резервуарах, а также к отверстиям в ящике A, снабженным заслонками, могут присоединяться цилиндры с поршнями и заслонками.

Процесс образования аммиака из водорода и азота проводим следующим образом. Цилиндры с поршнями присоединяем к резервуарам с водородом и азотом, отодвигаем заслонки и, медленно двигая поршни, отбираем в цилиндры три моля (V_{H_2} объемов) водорода и один моль (V_{N_2} объемов) азота соответственно (первый процесс). Количества газов в резервуарах так велики, что уменьшение их на несколько молей не изменяет давлений в резервуарах.

Цилиндры с газами закрываем заслонками, отделяем от резервуаров, затем, двигая поршни, изотермически и равновесно расширяем (или сжимаем) в цилиндрах газы до давлений p_{H_2} и p_{N_2}, равных парциальным давлениям газов в ящике A с равновесной смесью (второй процесс). Далее присоединяем оба цилиндра к отверстиям ящика A, закрытым перегородками, проницаемыми соответственно для водорода и азота, а пустой цилиндр с вдвинутым поршнем присоединяем к третьему отверстию ящика, закрытому перегородкой, проницаемой только для аммиака. Затем отодвигаем заслонки и, одновременно двигая оба поршня, вводим три моля водорода и один моль азота в ящик при постоянных давлениях, а два моля (V_{NH_3} объемов) аммиака отбираем в третий цилиндр при давлении p_{NH_3}. При этом в ящике равновесно протекает реакция образования двух молей аммиака (третий процесс).

Далее аммиак в отдельном от ящика цилиндре сжимаем (или расширяем) от давления p_{NH_3} до давления P_{NH_3} (четвертый процесс). Присоединяем цилиндр к резервуару с аммиаком и поршнем, выталкиваем газ из цилиндра в резервуар при постоянном давлении (пятый процесс).

Подсчитаем суммарную работу всех процессов. При этом важно иметь в виду, что так как непосредственный синтез аммиака в ящике Вант-Гоффа происходит при постоянных объеме и температуре в равновесной смеси, то никакой работы при этом не совершается. Знаки всех остальных работ будем брать в соответствии с общим условием (причем система включает ящик A, резервуары и цилиндры).

Первый процесс — отбирание водорода и азота из резервуаров при постоянном давлении:

$$A_1 = P_{H_2}\Delta V + P_{N_2}\Delta V = P_{H_2}V_{H_2} + P_{N_2}V_{N_2} = 4RT$$

Второй процесс — изотермическое расширение водорода и азота:

$$A_2 = 3RT\ln\frac{P_{H_2}}{p_{H_2}} + RT\ln\frac{P_{N_2}}{p_{N_2}}$$

Третий процесс — введение водорода и азота в ящик A и отбирание аммиака из ящика:

$$A_3 = -p_{H_2}V_{H_2} - p_{N_2}V_{N_2} + p_{NH_3}V_{NH_3} = -3RT - RT + 2RT = -2RT$$

Четвертый процесс — изотермическое сжатие аммиака в цилиндре:

$$A_4 = 2RT\ln\frac{p_{NH_3}}{P_{NH_3}}$$

Пятый процесс — введение аммиака в резервуар:

$$A_5 = -P_{NH_3}V_{NH_3} = -2RT$$

Суммируя, получим:

$$A = \Sigma A_i = 3RT\ln\frac{P_{H_2}}{p_{H_2}} + RT\ln\frac{P_{N_2}}{p_{N_2}} + 2RT\ln\frac{p_{NH_3}}{P_{NH_3}}$$

Перегруппировывая члены под знаками логарифма, получаем:

$$A = RT\ln\frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2}p_{N_2}} - RT\ln\frac{P^2_{NH_3}}{P^3_{H_2}P_{N_2}} \qquad (VIII, 14)$$

Проведем теперь весь процесс в обратном направлении, оставив давления газов в резервуарах прежними и изменив давления в равновесном ящике произвольно, но так, чтобы и при новых значениях давлений p'_{H_2}, p'_{N_2} и p'_{NH_3}

в ящике сохранилось равновесие реакции синтеза аммиака. Тогда работа A' обратного процесса будет, очевидно, выражаться тем же уравнением (VIII, 14) с обратными знаками и новыми значениями p_i':

$$A' = -RT\ln\frac{p'^2_{NH_3}}{p'^3_{H_2}p'_{N_2}} + RT\ln\frac{P^2_{NH_3}}{P^3_{H_2}P_{N_2}} \qquad (VIII, 14a)$$

Складывая величины A и A', получаем работу изотермического цикла, в результате которого система (резервуары, цилиндры и ящик) вернулась в исходное состояние:

$$A + A' = RT\left(\ln\frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2}p_{N_2}} - \ln\frac{p'^2_{NH_3}}{p'^3_{H_2}p'_{N_2}}\right) \qquad (VIII, 15)$$

Описанный цикл является равновесным и, согласно второму закону термодинамики, его работа должна быть равна [см. уравнения (III, 5a) и (I, 32)]:

$$A + A' = Q\,\frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Так как в этом цикле $T = \text{const}$, то $T_1 - T_2 = 0$ и $A + A' = 0$, следовательно:

$$\frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2}p_{N_2}} = \frac{p'^2_{NH_3}}{p'^3_{H_2}p'_{N_2}} = K_p \qquad (VIII, 16)$$

Поскольку давления в ящике мы изменили произвольно (сохраняя равновесие), можно составить большое число выражений, подобных написанным, с различными наборами величин p_i, и все они равны между собой, т. е. равны константе, которая и является константой равновесия.

§ 3. Изобарный потенциал химической реакции

Изобарный потенциал системы, в которой химическая реакция протекает неравновесно, изменяется ($\Sigma\nu_i\mu_i < 0$). Найдем это изменение. Обозначив парциальные давления компонентов в неравновесной смеси через P_i и сопоставляя уравнения (VIII, 4) и (V, 26a), получим:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \chi}\right)_{p,T} = \Sigma\nu_i g_i'(T) + RT\Sigma\nu_i\ln P_i \qquad (VIII, 17)$$

Первый член правой части уравнения одинаков для всех состояний данной реакции — равновесных и неравновесных, поэтому в уравнение (VIII, 17) можно подставить его значение из уравнения (VIII, 8a):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \chi}\right)_{p,T} = -RT\ln K_p + RT\Sigma\nu_i\ln P_i \qquad (VIII, 18)$$

Если смесь компонентов реакции с парциальными давлениями P_i имеет настолько большую массу, что изменение масс компонентов на величины ν_i практически не изменяет парциальных давлений, то в уравнении (VIII, 18) можно заменить величину $\left(\frac{\partial G}{\partial \chi}\right)_{p,T}$ равной ей величиной $\left(\frac{\Delta G}{\Delta \chi}\right)_{p,T}$. Положив $\Delta\chi = 1$, получим:

$$(\Delta G)_{p,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial \chi}\right)_{p,T} = -RT\ln K_p + RT\Sigma\nu_i\ln P_i \qquad (VIII, 19)$$

В этом уравнении ΔG — изменение изобарного потенциала системы при химическом превращении такого числа молей реагирующих веществ, которое соответствует стехиометрическому уравнению реакции* (это превращение предполагается протекающим в столь большой массе смеси, что неравновесные давления остаются постоянными). Величина ΔG называется *изобарным потенциалом реакции.* Уравнение (VIII, 19) носит название *изотермы химической реакции.*

Из уравнения (VIII, 4a) легко получить идентичное выражение для $(\Delta F)_{V,T}$, причем

$$(\Delta G)_{p,T} = (\Delta F)_{V,T}$$

так как каждая из обеих величин равна $\Sigma(\nu_i\mu_i)$. Поэтому уравнение (VIII, 19) определяет также изменение изохорного потенциала системы при протекании химической реакции в соответствующих условиях. Величину ΔF называют *свободной энергией химической реакции* или ее *изохорным потенциалом.*

Если парциальные давления всех участников реакции в исходной неравновесной смеси равны единице ($P_i = 1$)**, то из уравнения (VIII, 19) следует, что

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K_p \qquad (VIII, 20)$$

Величина ΔG° называется *стандартным изобарным потенциалом реакции* или *стандартной свободной энергией реакции.*

Смысл величин $\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \chi}\right)_{p,T}$ и ΔG° можно уяснить с помощью следующей схемы. На рис. VIII, 2 изображена в общей форме зависимость величины ΔG от числа пробегов реакции при изотермическом переходе от исходных веществ (G_1) при $P_i = 1$ к чистым продуктам реакции (G_2) при $P_i = 1$. Величина G_2 может быть много меньше величины G_1, когда получаемые вещества более устойчивы, чем смесь исходных (например: водяной пар по сравнению со смесью $2H_2 + O_2$).

---

* Равнозначно изложенному можно трактовать ΔG как изменение изобарного потенциала при изменении количества реагирующих веществ на бесконечно малую величину ($d\chi$), пересчитанное на один «пробег реакции» (χ изменяется от 0 до 1).

** Значение $P_i = 1$ могут быть принципиально получены как в резервуарах чистых газов (при выводе закона действия масс по Вант-Гоффу), так и в химически неравновесной смеси идеальных газов, в которой парциальное давление каждого из исходных и конечных веществ равно единице.

Может наблюдаться и обратный случай: $G_2 \gg G_1$ (окись азота и смесь N_2+O_2), а также случай, когда $G_2 \approx G_1$ (иодистый водород и смесь H_2+I_2). В начальном состоянии парциальные давления продуктов реакции равны нулю и соответствующие $\ln P_i = -\infty$, вследствие чего по уравнению (VIII, 19) $\left(\frac{\partial G}{\partial \chi}\right)_{p,T} = -\infty$. В конечном состоянии парциальные давления исходных веществ равны нулю и $\left(\frac{\partial G}{\partial \chi}\right)_{p,T} = +\infty$. В равновесной смеси, при условии $0<\chi<1$ $(\partial G/\partial \chi)_{p,T}=0$ и касательная к кривой $G-\chi$ горизонтальна. Величины (G_2-G_1) (разность значений G в начальной и конечной точках кривой $G-\chi$) и K_p (связанная со значением χ, определяющим состояние равновесия) взаимно и однозначно определяют друг друга. Чем больше величина G_2 отличается от G_1, тем ближе к одной из границ диаграммы положение равновесия. Чем больше сближаются величины G_1 и G_2, тем ближе положение равновесия к середине диаграммы. Конкретный вид кривой зависит от стехиометрического типа реакции (набор коэффициентов в уравнении реакции) и от разности G_2-G_1 (индивидуальные свойства участников реакции).

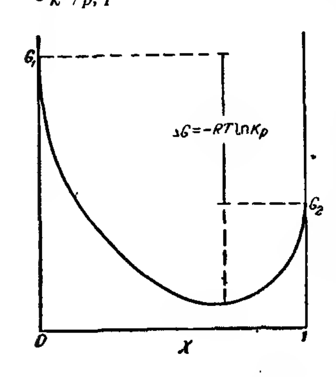


Рис. VIII, 2. Зависимость величины G от химической переменной χ.

В каждой точке кривой $G-\chi$ наклон касательной определяет сумму химических потенциалов, т. е. значение $\left(\frac{\partial G}{\partial \chi}\right)_{p,T}$ в смеси данного состава. Эта величина изменяется вдоль кривой $G-\chi$ от $-\infty$ через нуль до $+\infty$. Стандартный изобарный потенциал реакции равен разности G_2-G_1.

Реальный химический процесс всегда протекает так, что изобарный потенциал изменяется по кривой в направлении к ее минимуму. При этом в зависимости от исходного состава смеси это изменение идет по правой или левой (по отношению к экстремуму) части кривой.

§ 4. Равновесие реакций, протекающих в газовой фазе без изменения числа молекул. Синтез и диссоциация HI

Реакции, в результате которых число молекул не меняется, принадлежат к простейшему стехиометрическому типу реакций. К этому типу относятся многие реакции, в частности технически важные реакции получения водяного газа ($CO+H_2O \rightleftarrows CO_2+H_2$), синтеза окиси азота ($N_2+O_2 \rightleftarrows 2NO$) и др. Одной из первых реакций, протекающих без изменения числа молекул, равновесие которой было изучено (Боденштейн, 1897), является реакция синтеза иодистого водорода ($^1/_2H_2+{}^1/_2I_2=HI$).

Равновесие диссоциации иодистого водорода и образования его из простых веществ изучалось статическим методом. Различные количества иода взвешивали в цилиндрических ампулах, которые затем заполняли водородом, другие ампулы заполняли чистым иодистым водородом. Все ампулы запаивали и затем выдерживали в термостате при постоянной температуре в интервале 300—500° С. Вынутые из термостата ампулы быстро охлаждали на воздухе и их содержимое анализировали.

На рис. VIII, 3 изображены результаты опытов Боденштейна при 448° С. Из рисунка видно, что скорость обоих процессов уменьшается со временем, и доля распавшегося иодистого водорода стремится к постоянному пределу, который равен 21,4% от исходного количества HI. Равновесие таким образом не зависит от направления процесса.

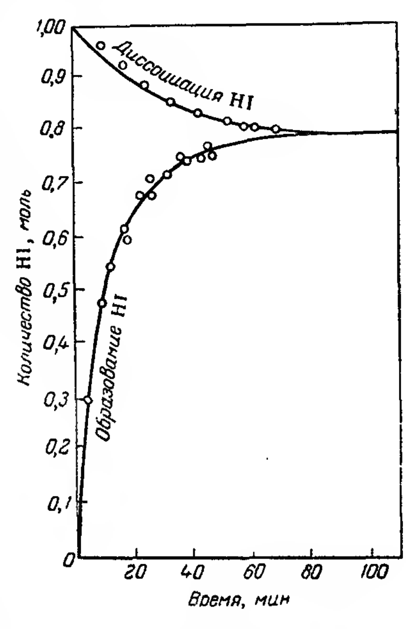


Рис. VIII, 3. Изменение во времени количества HI при его образовании и диссоциации.

Выразим константу равновесия реакции образования иодистого водорода через парциальные давления по уравнению (VIII, 9), а также через концентрации и числа молей. Учитывая, что $p_i = \frac{n_i}{v}RT = c_iRT$, получим для реакции $H_2+I_2=2HI$:

$$K_p = \frac{p_{HI}^2}{p_{H_2}p_{I_2}} = \frac{c_{HI}^2}{c_{H_2}c_{I_2}} = \frac{n_{HI}^2}{n_{H_2}n_{I_2}} \qquad \text{(VIII, 21)}$$

или для реакции $^1/_2H_2+{}^1/_2I_2=HI$:

$$K'_p = \frac{p_{HI}}{p_{H_2}^{1/2}p_{I_2}^{1/2}} = \frac{c_{HI}}{c_{H_2}^{1/2}c_{I_2}^{1/2}} = \frac{n_{HI}}{n_{H_2}^{1/2}n_{I_2}^{1/2}} \qquad \text{(VIII, 22)}$$

Множитель $\frac{RT}{v}$ (или RT) сокращается, так как число молекул и объем смеси в результате реакции не изменяются. Поэтому числовое значение константы равновесия в этом случае будет одинаковым при выражении константы любым способом (через p_i или через c_i и даже через n_i). В связи с этим отбросим для данного случая индекс p в символе K_p.

Обозначим числа молей H_2 и I_2, взятые вначале, через a и b, а число молей образовавшегося HI — через x. Тогда числа молей реагирующих веществ в равновесной смеси будут равны:

$$n_{HI}=x; \quad n_{H_2}=a-\frac{x}{2}; \quad n_{I_2}=b-\frac{x}{2}$$

Подставив эти значения в уравнение (VIII, 22), получим:

$$K' = \frac{x}{\sqrt{\left(a-\frac{x}{2}\right)\left(b-\frac{x}{2}\right)}} \qquad \text{(VIII, 22a)}$$

откуда

$$x = \frac{K'^2(a+b) \pm \sqrt{K'^4(a+b)^2 - 4\left(K'^2-4\right)K'^2ab}}{K'^2-4} \qquad \text{(VIII, 22б)}$$

Зная величины K' и a и b, можно вычислить x и сравнить с опытными величинами.

В табл. VIII, 1 приведены значения K_i (столбец 6), рассчитанные по уравнению (VIII, 22а) на основании опытных данных (столбцы 1—5), а также равновесное количество HI (столбец 7), вычисленное по уравнению (VIII, 22б) при среднем значении константы равновесия ($K'=6{,}76$). Несмотря на сравнительно значительные колебания величины K', равновесные количества HI, вычисленные по уравнению (VIII, 22б), совпадают с опытными в пределах ошибок опыта.

Таблица VIII, 1

Равновесие образования иодистого водорода при 444,5° С

Исходные количества, $см^3$ (при 0° С и 1 $атм$)		Равновесные количества, $см^3$ (при 0° С и 1 $атм$)			K'	Равновесное количество HI, вычисленное по ур. (VIII, 22б)
H_2	I_2	H_2	I_2	HI		
8,10	2,94	5,27	0,13	5,66	6,839	5,62
7,94	5,30	5,18	0,54	9,52	7,266	9,40
8,07	9,27	1,40	2,60	13,34	6,992	13,24
8,12	14,44	0,72	7,03	14,82	6,588	14,86
8,02	27,53	0,32	19,83	15,40	6,113	15,51
7,89	33,13	0,33	25,54	15,12	(5,209)	15,37
					Среднее 6,76	

Рассмотрим теперь реакцию **термической диссоциации** HI, обратную разобранной:

$$HI = \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} I_2$$

Константа равновесия этой реакции обратна по величине константе реакции образования HI:

$$K'' = \frac{1}{K'} = \frac{p_{H_2}^{1/2} p_{I_2}^{1/2}}{p_{HI}} = \frac{n_{H_2}^{1/2} n_{I_2}^{1/2}}{n_{HI}}.$$

Для данной реакции, как и для всякой реакции диссоциации, константа равновесия может быть выражена через степень диссоциации α, являющуюся, как известно, долей (от исходного числа n_0 молекул) продиссоциировавших молекул.

Очевидно, в рассматриваемой реакции числа молей реагирующих веществ при равновесии равны:

$$n_{HI} = (1-\alpha)\, n_0; \quad n_{H_2} = \frac{\alpha n_0}{2}; \quad n_{I_2} = \frac{\alpha n_0}{2}$$

Подставив эти значения в выражение для константы равновесия, получим:

$$K'' = \frac{\alpha}{2(1-\alpha)} \quad \text{или} \quad K' = \frac{2(1-\alpha)}{\alpha} \qquad \text{(VIII, 23)}$$

Решая это уравнение в отношении α, получаем:

$$\alpha = \frac{2}{1/K'' + 2} = \frac{2}{K' + 2} \qquad \text{(VIII, 23а)}$$

Если в исходной смеси, кроме HI, находится один из продуктов реакции, то степень диссоциации принимает иное значение (α'). Пусть к n_0 молей HI прибавлено a молей H_2, тогда:

$$n_{HI} = (1-\alpha')\, n_0; \quad n_{H_2} = a + \frac{\alpha' n_0}{2}; \quad n_{I_2} = \frac{\alpha' n_0}{2}$$

Подставив эти выражения в уравнение константы диссоциации, получим:

$$K'' = \frac{\left(\frac{\alpha' n_0}{2}\right)^{1/2}\left(\frac{\alpha' n_0}{2} + a\right)^{1/2}}{(1-\alpha')\, n_0} = \frac{\sqrt{\alpha'\left(\alpha' + \frac{2a}{n_0}\right)}}{2(1-\alpha')} \qquad \text{(VIII, 24)}$$

Решаем уравнение (VIII, 24) относительно α':

$$\alpha' = \frac{4K''^2 + \frac{a}{n_0} \pm \sqrt{4K''^2\left(\frac{2a}{n_0} + 1\right) + \frac{a^2}{n_0^2}}}{4K''^2 - 1} \qquad \text{(VIII, 24а)}$$

Степень диссоциации чистого HI рассчитанная по уравнению (VIII, 23а) при 444,5° С ($K'=6{,}76$ и $K''=0{,}148$), равна $\alpha=0{,}228$. Если к 10 $см^3$ HI прибавлено 3 $см^3$ H_2, то степень диссоциации при той же температуре будет равна (расчет по уравнению (VIII, 24а) $\alpha'=0{,}101$. Таким образом **степень диссоциации уменьшается при прибавлении к диссоциирующему веществу одного из продуктов диссоциации.**

От общего давления степень диссоциации HI не зависит, и при сжатии равновесной смеси ее состав не изменяется.

Степень диссоциации α и константа диссоциации K'' являются количественными характеристиками прочности соединения и у разных веществ они, естественно, различны (при одинаковых условиях). Так, для трех галоидоводородов HI, HBr и HCl при 800° K степени диссоциации равны соответственно 0,25; $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ и $6{,}5 \cdot 10^{-5}$, а константы диссоциации составляют 0,165; $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ и $3{,}25 \cdot 10^{-5}$.

Следовательно, наиболее устойчивым соединением при 800° K является HCl, а наименее устойчивым — HI.

§ 5. Равновесие реакций, протекающих в газовой фазе с изменением числа молекул

Рассмотрим теперь равновесие реакций, протекающих с изменением числа молекул. Наиболее простыми из таких реакций являются реакции диссоциации одной молекулы на две одинаковые

или разные молекулы (атома). К таким реакциям относятся, например, диссоциация молекулярных иода, брома, хлора, азота, кислорода и т. д. на атомы, а также реакции $N_2O_4=2NO_2$, $PCl_5=PCl_3+Cl_2$ и др.

Рассмотрим реакцию диссоциации N_2O_4, удобную для изучения при температурах, близких к комнатной.

Выразим константу равновесия этой реакции

$$K_p=\frac{p^2_{NO_2}}{p_{N_2O_4}}$$

через α — степень диссоциации N_2O_4.

Из n_0 молей N_2O_4 остается в результате частичной диссоциации $(1-\alpha)\ n_0$ молей N_2O_4 и получается $2\alpha n_0$ молей NO_2. Общее число молей в равновесной смеси составит $\Sigma n=(1+\alpha)n_0$. При этом парциальные давления будут равны:

$$p_{NO_2}=Px_{NO_2}=P\ \frac{n_{NO_2}}{\Sigma n}=P\ \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

$$p_{N_2O_4}=Px_{N_2O_4}=P\ \frac{n_{N_2O_4}}{\Sigma n}=P\ \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

Подставив эти выражения в уравнеие для K_p, получим:

$$K_p=\frac{4\alpha^2P^2(1+\alpha)}{(1+\alpha)^2(1-\alpha)P}=\frac{4\alpha^2P}{1-\alpha^2} \tag{VIII, 25}$$

Поскольку K_p не зависит от давлеиия (для идеальных газов), то, как видно из уравнения (VIII, 25), с ростом давления степень диссоциации N_2O_4 уменьшается (в соответствии с законом смещения равновесия). Этим реакции, протекающие с изменением числа молекул, отличаются от реакций, рассмотренных в предыдущем параграфе (диссоциация HI и др.).

Степень диссоциации веществ, при распаде которых число молекул изменяется, может быть иайдена при различных температурах и давлениях путем измерения плотности равновесной смеси.

Напишем уравнение идеальных газов для равиовесной смеси, образовавшейся из n_0 молей N_2O_4 или другого соединения, диссоциирующего на две молекулы:

$$Pv=(1+\alpha)\,n_0RT$$

Так как $n_0=\frac{w}{M_0}$, где w — количество исходного вещества, а M_0 — его молекулярный вес, то

$$P=(1+\alpha)\frac{w}{v}\cdot\frac{RT}{M_0}=(1+\alpha)\,\rho\,\frac{RT}{M_0} \tag{а}$$

Здесь $w/v=\rho$ — плотность равновесной смеси.

При тех же внешних условиях в отсутствие диссоциации плотность ρ_0 определялась бы уравнением:

$$P=\rho_0\ \frac{RT}{M_0} \tag{б}$$

Сопоставив выражения (а) и (б) и решив полученное уравнение относительно α, получим:

$$\alpha=\frac{\rho_0-\rho}{\rho}$$

Ниже приведены значения степени диссоциации N_2O_4 при 49,7° С и различных давлениях, найденные указанным путем на опыте и вычисленные по уравнению (VIII, 25).

P, *атм*	0,0353	0,1234	0,2403	0,3440	0,6545
α, опытн.	0,912	0,779	0,680	0,620	0,485
α, вычисл.	0,921	0,784	0,670	0,605	0,480

Оба значения при всех давлениях практически совпадают. Степень диссоциации, как и должно быть, уменьшается с увеличением давления.

Для реакций, протекающих с изменением числа молекул, необходимо различать константы равновесия, выраженные разными способами (через p_i или c_i и т. д.), так как их числовые значения неодинаковы. Обычно константы равновесия выражают через парциальные давления [уравнение (VIII, 9) $K_p\prod_i\left(p_i^{\nu_i}\right)$], либо через объемные концентрации:

$$K_c=\prod_i\left(c_i^{\nu_i}\right) \tag{VIII, 26}$$

либо через мольные доли:

$$K_x=\prod_i\left(x_i^{\nu_i}\right) \tag{VIII, 26a}$$

Связь между ними легко установить, используя уравнение Клапейрона — Менделеева для идеальной газовой смеси:
или

$$p_i=c_iRT \tag{VIII, 27}$$

или

$$p_i=x_iP \tag{VIII, 27a}$$

Подставив уравнение (VIII, 27) в уравнение (VIII, 9), найдем:

$$K_p=\prod_i(c_iRT)^{\nu_i}=\prod_i\left(c_i^{\nu_i}\right)(RT)^{\nu_1'+\nu_2'+\ldots-\nu_1-\nu_2-\ldots}=\prod_i\left(c_i^{\nu_i}\right)(RT)^{\Sigma\nu}$$

где $\Sigma\nu$ равно алгебраической сумме стехиометрических коэффициентов газообразных участников реакции, протекающей по уравнению (VIII, 1):

$$\Sigma\nu = \nu_1' + \nu_2' + \ldots - \nu_1 - \nu_2 - \ldots \quad \text{(VIII, 28)}$$

Используя уравнение (VIII, 26) получаем соотношение между константами равновесия K_p и K_c:

$$K_p = K_c (RT)^{\Sigma\nu} \quad \text{(VIII, 29)}$$

Аналогичным образом можно найти, что

$$K_p = K_x P^{\Sigma\nu} \quad \text{(VIII, 30)}$$

Поскольку K_p не зависит от давления (для идеальных газов), постольку и K_c от него не зависит. Константа же $K_x = K_p P^{-\Sigma\nu}$ зависит от давления и не зависит от относительных количеств компонентов исходной смеси.

Если $\Sigma\nu = 0$ (диссоциация HI и др.) все три константы, как уже указывалось выше, равны между собой:

$$K_p = K_c = K_x$$

При $\Sigma\nu = 1$ (диссоциация N_2O_4 и др.)

$$K_p = K_c RT = K_x P$$

В этом случае, а тем более при $\Sigma\nu = 2$; 3 ..., числовые значения трех констант сильно различаются. Например, при давлении 0,1234 *атм* и температуре 49,7° С вычисленные константы диссоциации N_2O_4 имеют значения: $K_p = 0{,}784$; $K_c = 0{,}0297$ и $K_x = 6{,}378$. Использование одной из этих констант вместо другой без учета уравнений (VIII, 29) или (VIII, 30) приводит к ошибочным результатам.

Рассмотрим кратко еще один тип реакций, для которых $\Sigma\nu = 1$. К этому типу принадлежат реакции: $2CO_2 = 2CO + O_2$; $2SO_3 = 2SO_2 + O_2$; $2H_2O = 2H_2 + O_2$ и др.

Выразим через степень диссоциации α константы равновесия реакций этого типа, например константу равновесия диссоциации водяного пара:

$$\begin{array}{ccc} 2H_2O = & 2H_2 + & O_2 \\ 2(1-\alpha) & 2\alpha & \alpha \end{array}$$

Числа молей n_i реагирующих веществ подписаны под уравнением диссоциации (число молей воды до диссоциации $n_0 = 2$).

Составим выражения для p_i:

$$p_{H_2O} = \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha} P; \quad p_{H_2} = \frac{2\alpha}{2+\alpha} P; \quad p_{O_2} = \frac{\alpha}{2+\alpha} P$$

Подставив эти выражения в уравнение для K_p, получим:

$$K_p = \frac{p_{H_2}^2 p_{O_2}}{p_{H_2O}^2} = \frac{\alpha^3 P}{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)} \quad \text{(VIII, 31)}$$

Относительно α это уравнение является кубическим. Оно принимает простой вид, когда степень диссоциации очень мала (для водяного пара это имеет место при $T \leqslant 1500°$ С). В этом случае значение α может быть опущено в скобках в знаменателе уравнения (VIII, 31), в результате чего получим:

$$K_p = \frac{\alpha^3 P}{2} \quad \text{(VIII, 31a)}$$

Из этого уравнения следует, что влияние давления на степень диссоциации незначительно: при увеличении давления в десять раз степень диссоциации уменьшается в $\sqrt[3]{10} = 2{,}1$ раза.

К рассмотренному типу принадлежит важнейшая промышленная реакция контактного получения серного ангидрида. Константу равновесия этой реакции (если SO_2 и O_2 находятся в исходной смеси в эквивалентных количествах) можно выразить отношением, обратным отношению (VIII, 31). Так как в равновесной смеси количества всех компонентов при практически используемых температурах соизмеримы, то составление упрощенного выражения, подобного выражению (VIII, 31a), недопустимо.

В общем случае исходные количества SO_2 и O_2 неэквивалентны, и выражать K_p через степень диссоциации SO_3 нельзя.

Константу равновесия в данном случае можно выразить с помощью другой, наиболее важной для техники величины — *степени превращения* SO_2. Степень превращения SO_2 равна доле исходного количества SO_2, вступившей в реакцию. Очевидно, чем больше эта величина, тем полнее протекает реакция, т. е. тем больше образуется SO_3.

Если исходное число молей SO_2 равно n_0, число молей $O_2 = n_0 a$, а степень превращения β, то для чисел молей компонентов в равновесной смеси получаем выражения, подписанные под уравнением реакции:

$$\begin{array}{ccc} 2SO_2 + & O_2 & = 2SO_3 \\ n_0(1-\beta) & n_0\left(a - \dfrac{\beta}{2}\right) & n_0\beta \end{array}$$

Общее число молей в равновесной смеси будет равно

$$\Sigma n = n_0\left(1 + a - \frac{\beta}{2}\right)$$

Определив мольные доли и подставив величины p_i в выражение K_p, получим*:

$$K_p = \frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2 p_{O_2}} = \frac{\beta^2 \left(1 + a - \frac{\beta}{2}\right)}{(1-\beta)^2 \left(a - \frac{\beta}{2}\right) P} \qquad \text{(VIII,32)}$$

В табл. VIII, 2 представлены значения K_p, вычисленные по уравнению (VIII, 32) из данных разных опытов, и значения β, найденные из тех же данных, а также, вычисленные по среднему значению константы равновесия. Опытные и вычисленные значения степени превращения SO_2 практически совпадают. Отчетливо видно уменьшение степени превращения SO_2, т. е. выхода SO_3 по мере уменьшения относительного количества кислорода. Можно показать теоретически, что максимальный выход всегда получается из стехиометрической смеси (в данном случае из смеси $2SO_2 + O_2$).

Таблица VIII, 2

Равновесие $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ при $t = 727°$ C и $P = 1$ атм

$a = P_{O_2}/P_{SO_2}$ в исходной смеси	Парциальные давления в равновесной смеси, атм			K_p вычисл.	β опытн.	β вычисл. по K_p средн.
	p_{SO_2}	p_{O_2}	p_{SO_3}			
0,943	0,273	0,402	0,325	3,53	0,543	0,541
0,814 *	0,309	0,358	0,338	3,34	0,522	0,526
0,441	0,456	0,180	0,364	3,54	0,444	0,442
0,416 **	0,470	0,167	0,365	3,61	0,437	0,432
0,408	0,481	0,164	0,355	3,32	0,425	
0,299	0,564	0,102	0,334	3,44	0,372	
0,297	0,566	0,101	0,333	3,42	0,372	0,371
				Среднее $K_p = 3{,}46$		

* $P = 1{,}005$ атм.
** $P = 1{,}002$ атм.

К иному стехиометрическому типу, нежели реакция получения SO_3, относится одна из важнейших реакций неорганического синтеза — получение аммиака из азота и водорода.

* Уравнения высших и дробных степеней могут быть решены следующим способом, практически удобным при большом числе однотипных расчетов.

Для данного значения a (взятого из практики) находят «кажущиеся константы» K'_p, подставляя в уравнение (VIII, 32) разные значения β (в пределах, встречающихся на практике). Строят кривую K'_p—β. Аналогичные кривые строят для других значений a.

Пользуясь построенными кривыми, находят величину β по истинному значению K_p при заданном значении a (если заданное значение a не соответствует ни одной из кривых с постоянными a, то интерполируют между кривыми).

За протеканием реакции в данном случае удобно следить, измеряя мольную долю x аммиака в равновесной смеси. Если при синтезе аммиака берется стехиометрическая смесь водорода и азота, то мольные доли H_2 и N_2 имеют значения, написанные под уравнением реакции:

$$\frac{3}{2} H_2 \quad + \frac{1}{2} N_2 \quad = NH_3$$

$$\frac{3}{4}(1-x) \qquad \frac{1}{4}(1-x) \qquad x$$

Константа равновесия, выраженная через мольные доли, будет иметь вид:

$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2} p_{N_2}^{1/2}} = \frac{x}{\left(\frac{3}{4}\right)^{3/2} (1-x)^{3/2} \left(\frac{1}{4}\right)^{1/2} (1-x)^{1/2} P} = \frac{16}{\sqrt{27}} \cdot \frac{x}{(1-x)^2 P} \qquad \text{(VIII,33)}$$

В табл. VIII, 3 приведен найденный опытным путем выход (мольная доля в равновесной смеси) аммиака из стехиометрической смеси H_2 и N_2 при 450° C и разных давлениях (для сравнения с мольной долей в таблице даются также значения степени диссоциации* α аммиака). В последнем столбце таблицы показаны значения константы равновесия, вычисленные по уравнению (VIII, 33) из опытных данных.

Таблица VIII, 3

Равновесие синтеза аммиака при 450° C

P атм	x	α	K_p	P атм	x	α	K_p
1	0,0021	0,995	0,00649	100	0,1636	0,719	0,00720
10	0,0204	0,960	0,00655	300	0,355	0,476	0,00876
30	0,0580	0,860	0,00671	600	0,536	0,302	0,01280
50	0,0917	0,832	0,00686	1000	0,694	0,180	0,0228

Из табл. VIII, 3 видно, что, как и следовало ожидать на основании уравнения (VIII, 33), значение x увеличивается с ростом давления. Следует обратить внимание на то, что в этом случае величина K_p также растет с ростом P, т. е. K_p не является константой вследствие увеличивающегося с ростом давления отклонения газовой смеси от идеального состояния. [Постоянной величиной в этих условиях является K_f, равная K_p при малых давлениях ($K_f = 0{,}00649$).]

* Величины x и α для реакции данного типа связаны выражениями:

$$\alpha = \frac{1-x}{1+x}; \quad x = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

Рассмотрение нескольких конкретных примеров газовых равновесий показывает, что вид выражений для константы равновесия изменяется в зависимости от стехиометрического типа реакции и величины, выбранной для характеристики процесса (степень диссоциации, степень превращения, мольная доля и т. д.).

Выбор последних величин произволен. Поэтому, исходя из общего уравнения для константы равновесия, написанного в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции, следует в каждом конкретном случае найти выражение константы равновесия через любые желательные величины.

Константа K_p наиболее удобна для выводов и расчетов. Так, при использовании константы K_p, легко и автоматически учитывается влияние индифферентного газа — компонента газовой реакции. Если общее давление не входит в выражение для K_p (случай постоянства числа молей), то индифферентный газ не влияет на равновесие; если же число молей меняется в процессе реакции, то прибавление индифферентного газа может изменить выход продуктов реакции.

Для учета влияния индифферентного газа на равновесие следует поступать одним из указанных ниже способов.

1) Вводить в выражение константы равновесия K_p суммарное давление только участников реакции $P=\Sigma p_i$, а мольные доли и вычисляемые из них величины α, β и т. д. рассчитывать тоже по отношению к сумме молей участников. Тогда введение индифферентного газа (при суммарном давлении, заданном условиями процесса) уменьшит значение Σp_i и равновесие соответственно сместится.

2) Можно использовать в выражении для K_p полное давление, включающее давление индифферентного газа. В этом случае мольные доли должны относиться ко всей совокупности компонентов смеси, включая индифферентные примеси. Так как все мольные доли уменьшаются при учете примесей, то выход изменится.

Если дается полный состав исходного газа, то проще второй способ. Результат, естественно, не может зависеть от выбора способа расчета. Во всех случаях используемые величины K_p остаются теми же, независимо от наличия индифферентного газа.

§ 6. Химические равновесия в газах при высоких давлениях

При высоких давлениях газовые смеси не являются идеальными. В этом случае закон действия масс выражается уравнением (VIII, 10). Для вычисления величины K_f необходимо знать парциальные летучести f_i компонентов смеси. Общий путь вычисления этих величин весьма сложен: необходимо выяснить зависимость парциального объема компонента $\overline{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T}$ от состава и давления и подставить $\overline{V}_i$ в уравнение (IV, 46) под знак интеграла вместо V.

Значительно проще вычислять f_i, пользуясь приближенным правилом, аналогичным закону Дальтона:

$$f_i = f_i^{\circ} x_i \tag{VIII, 34}$$

Здесь f_i° — летучесть чистого газового компонента при той же температуре и полном давлении смеси. Эту величину можно вычислить по уравнению (IV, 51): $f_i^{\circ} = \gamma_{i,\,г} p_i^{\circ}$ (см. стр. 128). Значения коэффициента активности $\gamma_{i,\,г}$ находят по обобщенной диаграмме (рис. IV, 4, стр. 126), как это описано выше.

Таким образом, уравнение (VIII, 34) дает возможность сравнительно просто рассчитывать химические равновесия в газовых смесях при высоких давлениях.

Равенство (VIII, 34) равносильно утверждению, что парциальный мольный объем компонента равен мольному объему чистого газа при тех же температуре и давлении. Таким образом, уравнение (VIII, 34) соответствует предположению, что молекулы всех компонентов газовой смеси взаимодействуют с молекулами данного компонента так же, как и молекулы этого компонента между собой при том же суммарном давлении. Такое предположение является, конечно, только приближением.

Рассмотрим метод расчета равновесия при высоких давлениях на примере синтеза аммиака при 450° С и 300 *атм*.

При 450° С и 1 *атм* константа равновесия K_p для реакции

$$\frac{3}{2}\,H_2 + \frac{1}{2}\,N_2 = NH_3$$

найденная из опыта, равна 0,00649. Это значение сохраняется и при высоких давлениях константы K_f.

В соответствии с уравнением (VIII, 10), выражение K_f для реакции синтеза аммиака имеет вид:

$$K_{p=1} = K_f = \frac{f_{NH_3}}{f_{H_2}^{3/2} f_{N_2}^{1/2}} = \frac{f^{\circ}_{NH_3}}{f^{\circ\,3/2}_{H_2} f^{\circ\,1/2}_{N_2}} \cdot \frac{x_{NH_3}}{x_{H_2}^{3/2} x_{N_2}^{1/2}} \tag{VIII, 35}$$

Подставив в это уравнение значение $f_i^{\circ} = \gamma_{i,\,г} p_i^{\circ}$ [см. уравнение (IV, 51)] и учитывая, что p_i° для каждого компонента равно полному давлению смеси, получим *

$$K_f = \frac{\gamma_{NH_3}}{\gamma_{H_2}^{3/2} \gamma_{N_2}^{1/2}} \cdot \frac{1}{P} \cdot \frac{x_{NH_3}}{x_{H}^{3/2} x_{N_2}^{1/2}},$$

или, выражая все мольные доли x_i через мольную долю x аммиака в равновесной смеси [см. уравнение (VIII, 33)], получим:

$$K_f = \frac{\gamma_{NH_3}}{\gamma_{H_2}^{3/2} \gamma_{N_2}^{1/2}} \cdot \frac{1}{P} \cdot \frac{16x}{\sqrt{27}\,(1-x)^2} \tag{VIII, 35a}$$

С помощью обобщенной диаграммы ** (рис. IV, 4, стр. 129), пользуясь указанными в табл. VIII, 4 значениями критических

* Индекс г при γ_i в дальнейшем опущен.

** При точных расчетах используют несколько таких диаграмм для разных интервалов приведенных температуры и давления.

величин $T_{кр.}$ и $p_{кр.}$ и приведенных величин τ_i и π_i компонентов реакции *, вычисляем значения γ_i табл. VIII, 4.

Таблица VIII, 4

Критические и приведенные давления и температуры H_2, N_2 и NH_3 при 450° С и 300 *атм*

Компонент	$T_{кр.}$	τ_i	$p_{кр.}$	π_i	γ_i
H_2	33,2	17,5	12,8	14,4	1,09
N_2	126,0	5,73	33,6	8,93	1,14
NH_3	406	1,78	111,6	2,69	0,91

Подставив значения γ_i в уравнение (VIII, 35а) и вычислив значение x, получим $x=0,352$. Опыт дает $x=0,355$. При расчете по формуле (VIII, 33) для идеальной смеси $x=0,309$.

В табл. VIII, 5 приведены результаты аналогичных расчетов γ_i при других давлениях, опытные величины K_p и величины $K_f = K_p \prod_i (\gamma_i^{\nu_i})$.

Таблица VIII, 5

Равновесие синтеза аммиака при 450° С и высоких давлениях

p *атм*	γ_{H_2}	γ_{N_2}	γ_{NH_3}	$K_p \cdot 10^3$ опытн.	$K_f \cdot 10^3$
10	1,003	1,005	0,997	6,59	6,53
30	1,01	1,014	0,991	6,76	6,55
50	1,015	1,024	0,985	6,90	6,57
100	1,03	1,047	0,970	7,25	6,57
300	1,09	1,14	0,910	8,84	6,62
600	1,18	1,33	0,83	12,94	7,27
1000	1,36	1,61	0,89	23,28	10,39

Величина K_p мало изменяется при давлениях ниже 50 *атм*, а затем быстро растет. Величина K_f постоянна до 300 *атм* и, вероятно, до несколько более высоких давлений, а затем растет, но в значительно меньшей степени, чем K_p. Очевидно, что равенство (VIII, 34), а вероятно, и принцип соответственных состояний применимы в данном случае лишь при давлениях ниже 500 *атм*.

* Для водорода $\tau = \frac{T}{T_{кр}+8}$; $\pi = \frac{p}{p_{кр}+8}$.

§ 7. Гомогенные химические равновесия в жидкой фазе

Состоянию равновесия реакций, протекающих в жидкой фазе, отвечает условие, выражаемое уравнением (VIII, 6). Исходя из этого уравнения, можно получить выражения для констант равновесия реакций, протекающих в растворах.

Для реальных растворов константу равновесия целесообразно выразить через активности. Сочетая уравнения (VIII, 6) и (VI, 24) и повторяя рассуждения, аналогичные приведенным выше (стр. 250) при выводе уравнения (VIII, 9), получаем выражение:

$$K_a = \frac{a_1'^{\nu_1'} a_2'^{\nu_2'} \cdots}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2} \cdots} \qquad \text{(VIII, 36)}$$

Для идеальных растворов, где $a_i = x_i$, константу равновесия можно выразить через мольные доли. Из уравнений (VIII, 6) и (V, 13) получим:

$$K_x = \frac{x_1'^{\nu_1'} x_2'^{\nu_2'} \cdots}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} \cdots} \qquad \text{(VIII, 37)}$$

Если через мольные доли выражать константу равновесия в реальных растворах, то K_x будет зависеть от мольной доли. По мере приближения этих растворов к идеальному состоянию $\lim K_x = K_a$.

В предельно разбавленных растворах активности пропорциональны мольным долям и $K_x = \text{const}$. Константу равновесия этих растворов можно выражать через мольно-объемную концентрацию. Так как концентрации прямо пропорциональны мольным долям в предельно разбавленных растворах, то они пропорциональны и активностям, следовательно, $K_c = \text{const}$. Числовые значения K_c и K_x различны. В соответствии с уравнением (V, 2) они связаны соотношением:

$$K_c = K_x \left(\frac{1000\rho}{M}\right)^{\Sigma\nu}$$

где ρ — плотность растворителя, *г/мл* (при этом концентрация выражается в *моль/л*); M — его молекулярный вес.

Примером реакции в растворе, приближенно следующей закону действия масс для идеальных растворов во всем интервале концентраций ($K_x = \text{const}$), является реакция этерификации

$$C_2H_5OH + CH_3COOH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

равновесие которой изучено (1863) М. Бертло и Пеан Сен Жилем.

В этой реакции общее число молей не изменяется, поэтому константу равновесия K_x можно выразить через числа молей

компонентов. Если в исходной смеси на один моль уксусной кислоты взято X молей спирта и получено Y молей эфира, то выражение для константы равновесия будет иметь вид:

$$K_x = \frac{Y^2}{(1-Y)(X-Y)} \qquad \text{(VIII, 38)}$$

В табл. VIII, 6 приведены опытные данные Бертло и Пеан Сен Жиля и вычисленные по ним значения K_x (при температуре около 100° С).

Таблица VIII, 6

Равновесие этерификации: $CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$
(число молей CH_3COOH равно единице)

$X_{опытн.}$	$Y_{опытн.}$	K_x	$Y_{вычисл.}$	$X_{опытн.}$	$Y_{опытн.}$	K_x	$Y_{вычисл.}$
0,18	0,171	3,9	0,171	1,00	0,667	4,0	0,667
0,33	0,293	3,3	0,301	2,00	0,858	4,6	0,850
0,50	0,414	3,4	0,423	8,00	0,966	3,9	0,970

Колебания величины K_x не закономерны и могут быть объяснены ошибками опыта. Если принять $K_x=4$ и вычислить Y по уравнению (VIII, 38), то полученные величины оказываются близкими к опытным. Раствор четырех участников реакции оказывается близким к идеальному при любых концентрациях, что является, скорее, исключением.

Закону действия масс для идеальных растворов следует также реакция

$$C_5H_{10} + CH_3COOH = CH_3COOC_5H_{11}$$

которая протекает с изменением числа молей (вследствие этого разбавление реакционной смеси индифферентным растворителем смещает в данном случае равновесие).

Многие реакции, протекающие в газовой фазе, могут происходить и в жидких растворителях. Однако значения константы равновесия одной и той же реакции, выраженные через одни и те же величины, оказываются в этих случаях различными.

Например, константа равновесия рассмотренной выше (стр. 260) диссоциации N_2O_4, протекающей в газовой фазе, при 8° С имеет значение $K_c=1{,}11\cdot10^{-3}$ ($K_p=2{,}55\cdot10^{-2}$). Эта же реакция может протекать в хлороформе. Как следует из опытных данных (Кендалл, 1891), приведенных в табл. VIII, 7, закон действия масс соблюдается и в этом случае (раствор предельно разбавлен), но значение константы равновесия K_c в 100 раз меньше, чем ее значение в газовой фазе при той же температуре.

Таблица VIII, 7

Равновесие диссоциации N_2O_4 в хлороформе при 8,2° С

$c_{N_2O_4}$ моль/л	$c_{NO_2}\cdot10^3$ моль/л	$K_c\cdot10^5$	$c_{N_2O_4}$ моль/л	$c_{NO_2}\cdot10^3$ моль/л	$K_c\cdot10^5$
0,129	1,17	1,07	0,405	2,13	1,13
0,227	1,61	1,14	0,778	2,84	1,04
0,324	1,85	1,05			

Такое различие в значениях K_c показывает большое влияние растворителя на положение равновесия. Это влияние может быть очень сильно выражено. Так, для изомеризации производного триазола

$$\underset{A}{\begin{matrix} H_2N-C = & N-C_6H_5 \\ \| & | \\ CH_3COO-C & N \\ \diagdown N \diagup & \end{matrix}} \rightleftarrows \underset{B}{\begin{matrix} C_6H_5NH-C = & NH \\ \| & | \\ CH_3COO-C & N \\ \diagdown N \diagup & \end{matrix}}$$

значения константы K_c в различных растворителях (разбавленные растворы) различаются в десятки (до 70) раз (см. табл. VIII, 8).

Таблица VIII, 8

Изомеризация производного триазола в различных растворителях

Растворители	$K_c = \frac{c_B}{c_A}$	$\frac{c_{B,\ нас.}}{c_{A,\ нас.}}$	$K' = K_c \frac{c_{A,\ нас.}}{c_{B,\ нас.}}$
Эфир	0,046	0,020	2,3
Метиловый спирт	0,43	0,14	3,1
Толуол	0,55	0,23	2,4
Бензол	0,98	0,31	3,2
Нитробензол	1,25	0,45	2,8
Хлороформ	3,12	0,91	3,4

Если растворимость реагирующих веществ в используемых растворителях очень мала, то такие растворы можно считать предельно разбавленными вплоть до насыщения. В этом случае активности растворенного вещества пропорциональны мольным долям и в насыщенных растворах имеют одинаковую величину в разных растворителях (так как насыщенные растворы находятся в равновесии с твердым веществом). Поэтому:

$$\frac{x_i}{x_{i,\ нас}} = \frac{a_i}{a_{i,\ нас}} \approx \frac{c_i}{c_{i,\ нас}}$$

или

$$a_i = a_{i,\ нас}\frac{c_i}{c_{i,\ нас}} \qquad \text{(a)}$$

Подставив это значение в выражение для K_a, находим:

$$K_a = \prod_i \left(a_i^{\nu_i}\right) = \prod_i a_{i,\,нас}^{\nu_i} \prod_i \frac{c_i^{\nu_i}}{c_{i,\,нас}^{\nu_i}} \quad (б)$$

Значение K_a при правильном выборе стандартного состояния компонента в различных растворителях не зависит от природы растворителя; также не зависит от нее и величины $a_{i,\,нас}$. Поэтому в уравнении (б) не зависит от природы растворителя и множитель $\prod_i \frac{c_i^{\nu_i}}{c_{i,\,нас}^{\nu_i}}$. Таким образом, если выразить концентрации участников реакции в долях от концентраций их в насыщенном растворе в данном растворителе, то константа равновесия, выраженная через эти доли, должна быть постоянной (при соблюдении указанных выше условий). Действительно величины K' в табл. VIII, 8, равные

$$K' = \frac{c_B}{c_{B,\,нас}} : \frac{c_A}{c_{A,\,нас}} = \frac{c_B \cdot c_{A,\,нас}}{c_A \cdot c_{B,\,нас}} = K_c \frac{c_{A,\,нас}}{c_{B,\,нас}}$$

мало зависят от природы растворителя. Отклонения величин K' от постоянного значения, вероятно, связаны с отклонениями свойств изученных растворов от свойств предельно разбавленных растворов. Рассмотренная закономерность известна как правило *Вант-Гоффа—Димрота*.

Растворение в подавляющем числе случаев сопровождается изменением изобарного потенциала, отличающимся от того, которое имеет место при образовании идеального раствора; часто это различие велико, особенно при наличии сильно выраженной сольватации. Так как взаимодействия участников реакции с данным растворителем различны, то изменения изобарного потенциала их при растворении также различны и алгебраическая сумма изобарных потенциалов участников реакции в растворе, т. е. $\Delta G^\circ_{раств}$, изменяется по сравнению с реакцией в газовой фазе. Замена одного растворителя другим также повлечет изменение этой величины.

А. В. Писаржевский показал (1912), что для ионных реакций обмена в смешанных растворителях (смеси воды со спиртами, глицерином, гликолем) величины изобарных потенциалов реакции меняются с изменением растворителя вплоть до перемены знака. Ни внутреннее трение, ни электролитическая диссоциация, ни растворимость не объясняют полностью влияния растворителя на положение равновесия. Основную роль для ионных равновесий в различных растворителях играет взаимодействие с растворителем растворенных веществ, диссоциирующих на ионы (сольватация ионов).

Выше были рассмотрены равновесия нескольких химических реакций, протекающих в идеальных или предельно разбавленных растворах; из опытных данных можно было вычислить константы равновесия и, зная величины констант, провести обратный расчет выхода продуктов реакции.

Для вычисления констант равновесия реакций в реальных растворах нужно пользоваться уравнением (VIII, 36). Выход же продуктов реакции даже в том случае, когда величина константы равновесия K_a известна, может быть рассчитан только при условии, что известны коэффициенты активности всех компонентов реакции. Для их определения необходимы сложные и кропотливые исследования, включающие по необходимости аналитическое

определение состава равновесных растворов, т. е. предела протекания реакции. Таким образом, предсказание равновесных выходов в реальных растворах в общем случае практически невозможно. Оно осуществимо лишь для отдельных классов растворов, где известные закономерности позволяют учесть зависимость коэффициентов активности от концентрации (регулярные растворы, разбавленные электролиты).

§ 8. Изучение химических равновесий в растворах методом исследования распределения растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями

Равновесие некоторых химических реакций (диссоциация на ионы в электролитах, ассоциация молекул, комплексообразование и др.) в растворах можно изучить, исследуя распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями.

Если между двумя растворителями распределяется диссоциирующее на ионы вещество, то, с одной стороны, в каждой из фаз устанавливается равновесие между молекулами и ионами, подчиняющееся закону действия масс, а с другой — устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами в разных фазах, подчиняющееся закону распределения [см. уравнения (VI, 40), (VI, 40а) и (VI, 40б), стр. 203—204]. Отношение между аналитическими концентрациями c_1 и c_2 рассматриваемого вещества в обеих фазах подобных систем не остается постоянным, так как аналитические данные охватывают как недиссоциированную, так и диссоциированную части растворенного вещества, доля же диссоциированной части связана различным образом с общим количеством вещества в каждой из фаз.

Допустим, что какое-либо вещество распределено между водой и другим растворителем, например четыреххлористым углеродом. В воде вещество диссоциирует на два иона, в CCl_4 не диссоциирует. Распределению недиссоциированной части между фазами такой системы соответствует уравнение распределения

$$\lim \frac{c_1(1-\alpha)}{c_2} = K'_{расп} \quad (VIII, 39)$$

где c_1 и c_2 — аналитические концентрации растворенного вещества соответственно в водной и неводной среде; α — степень диссоциации первого вещества в воде и $K'_{расп.}$ — константа распределения.

Равновесие диссоциации электролита в воде описывается уравнением:

$$\frac{c_1^2\alpha^2}{c_1(1-\alpha)} = K_c \quad (VIII, 40)$$

где K_c — константа диссоциации.

18 Зак. 1505

В разбавленных растворах электролитов значение α близко к единице. Учитывая это и объединяя уравнения (VIII, 39) и (VIII, 40), получаем:

$$\lim \frac{c_1^2}{c_2} = K'_{\text{расп}} K_c = K \qquad \text{(VIII, 41)}$$

В табл. VIII, 9 приведены значения K, вычисленные по этому уравнению для распределения пикриновой кислоты между водой и бензолом.

Таблица VIII, 9

Распределение пикриновой кислоты между водой (c_1) и бензолом (c_2)

c_1	c_2	$K = c_1^2/c_2$	c_1	c_2	$K = c_1^2/c_2$
0,0334	0,1772	0,0063	0,00701	0,0101	0,0049
0,0199	0,0700	0,0057	0,00206	0,000932	0,0047
0,0101	0,0199	0,0051			

Величина K хотя и не сильно, но все же меняется с изменением концентраций, так как приведенные данные относятся к не очень разбавленным растворам. При больших разбавлениях отношение (VIII, 41) становится постоянным. Если ввести в уравнение (VIII, 41) соответствующие коэффициенты активности, значение константы становится постоянным и в более концентрированных растворах.

Таким же способом можно изучить зависимость между аналитическими концентрациями вещества в двух смежных фазах, если вещество в одной из них ассоциирует, и найти количественный закон ассоциации. Так, например, бензойная кислота в воде имеет нормальный молекулярный вес и почти не диссоциирует на ионы, а в бензоле находится практически полностью в виде двойных молекул.

Если степень неэлектролитической диссоциации двойных молекул обозначить через β, а аналитическую концентрацию бензойной кислоты в бензоле — через c_2, то концентрация ординарных молекул в бензоле при равновесии будет $c_{\text{A}} = c_2\beta$, а концентрация двойных молекул $c_{A2} = \frac{c_2(1-\beta)}{2}$.

При равновесии реакции $2C_6H_5COOH = (C_6H_5COOH)_2$ выражение для константы ассоциации K_{A} имеет вид:

$$K_{\text{A}} = \frac{c_{\text{A}_2}}{c_{\text{A}}^2} = \frac{1-\beta}{2c_2\beta^2}$$

Если кислота ассоциирована почти полностью, то значение β очень мало и $(1-\beta)$ можно принять равным единице. Тогда

$$\frac{K_{\text{A}}}{c_2} = \frac{1}{2c_2^2\beta^2}$$

и

$$c_{\text{A}} = c_2\beta = \sqrt{\frac{c_2}{2K_{\text{A}}}}$$

где $K_{\text{A}} = \lim \frac{c_{\text{A}_2}}{c_{\text{A}}^2}$.

Поскольку в воде концентрация нормальных молекул кислоты практически равна аналитической концентрации c_1, для константы распределения $K'_{\text{расп}}$ получаем:

$$K'_{\text{расп}} = \frac{c_1}{c_{\text{A}}} = \frac{c_1}{\sqrt{\frac{c_2}{2K_{\text{A}}}}}$$

или

$$\frac{c_1}{\sqrt{c_2}} = \frac{K'_{\text{расп}}}{\sqrt{2K_{\text{A}}}} = K = \text{const} \qquad \text{(VIII, 42)}$$

Данными Н. А. Шилова и Л. К. Лепинь это соотношение подтверждается довольно точно (см. табл. VIII, 10).

Таблица VIII, 10

Распределение бензойной кислоты между водой (c_1) и бензолом (c_2)

c_1	c_2	$K = c_1/\sqrt{c_2}$	c_1	c_2	$K = c_1/\sqrt{c_2}$
0,00588	0,0441	0,0280	0,01850	0,397	0,0293
0,00884	0,0940	0,0288	0,0280	0,795	0,0314
0,01278	0,1872	0,0295			

Зная коэффициент распределения между двумя жидкостями одного из веществ, участвующих в реакции, можно изучать сложные химические равновесия в растворе. Этот метод применим в тех случаях, когда только один из участников реакции, идущей в первой фазе, может растворяться во второй фазе. Система доводится до равновесия, и по концентрации вещества во второй фазе рассчитывается его равновесная концентрация в первой фазе.

Рассмотрим в качестве примера реакцию гидролиза хлора, растворенного в воде, изученную (1894—1899) А. А. Яковкиным:

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO = H^+ + Cl^- + HClO$$

Концентрация негидролизованного Cl_2 в воде определялась с помощью коэффициента распределения между водой и четыреххлористым углеродом, в котором HCl и HClO нерастворимы. Предварительными измерениями был найден коэффициент распределения Cl_2 между водой, в которой гидролиз был подавлен прибавлением HCl, и четыреххлористым углеродом.

При изучении гидролиза в одном из опытов (при 0° С) было найдено, что общая концентрация хлора (Cl_2+Cl^-+HClO) в воде составляет $c_0=0{,}01787$; в четыреххлористом углероде, равновесном с водным слоем, концентрация* хлора $[Cl_2]_{II}=0{,}1487$. Коэффициент распределения при этой температуре имел значение $K_{расп}=0{,}05$. Отсюда концентрация негидролизованного хлора в воде $[Cl_2]_I=K_{расп}[Cl_2]_{II}=0{,}05\cdot 0{,}1487=0{,}00744$. Степень гидролиза хлора:

$$\beta=\frac{c_0-[Cl_2]_I}{c_0}=\frac{0{,}01787-0{,}00744}{0{,}01787}=0{,}584$$

Так как

$$[H^+]=[Cl^-]=[HClO]=c_0\beta;\quad [Cl_2]_I=c_0(1-\beta)$$

то константа гидролиза будет равна

$$K_{гидр}=\frac{[H^+][Cl^-][HClO]}{[Cl_2]_I}=c_0^2\frac{\beta^3}{1-\beta}=1{,}53\cdot 10^{-4}$$

Вторым примером изучения равновесия с помощью коэффициента распределения может служить исследованное Яковкиным (1896) растворение иода в водных растворах KI, которое сопровождается комплексообразованием:

$$I^-+I_2=I_3^-$$

Если на моль иода, растворенный в V литрах раствора, приходится a молей KI, и степень диссоциации I_3^- равна α, то

$$\begin{array}{ccc} I_3^- & =I^- & +I_2 \\ 1-\alpha & a-(1-\alpha) & \alpha \end{array}$$

Константа равновесия этой реакции выражается через a и α следующим образом:

$$K_c=\frac{[I^-][I_2]}{[I_3^-]}=\frac{(a-1+\alpha)\alpha}{V(1-\alpha)}$$

Коэффициент распределения $K_{расп}$ для I_2 между CS_2 и водой при 25° С равен 582 в разбавленных растворах и несколько увеличивается с ростом концентрации I_2. Влияние нейтральных солей незначительно.

Определив величину коэффициента распределения иода между водой и сероуглеродом при различных концентрациях I_2, Яковкин затем изучил распределение иода между водными растворами KI и сероуглеродом. Полагая, что постоянное отношение, равное $K_{расп}$, устанавливается между полной концентрацией I_2 в CS_2 и концентрацией свободных молекул I_2 в воде α/v, Яковкин вычислил K_c по приведенному выше уравнению и нашел, что эта величина мало изменяется с изменением концентраций иода и иодистого калия. Оказалось, что при изменении концентрации иода в восемь раз и варьировании концентрации KI константа диссоциации комплекса I_3^- изменяется в пределах $0{,}00139\div 0{,}00136$, т. е. остается постоянной. Таким же методом была изучена диссоциация KBr_3, $KBrI_2$, $NaClI_2$ и некоторых других комплексов.

* Квадратными скобками с указанными в них символами обозначаются концентрации соответствующих веществ при равновесии.

§ 9. Гетерогенные химические равновесия

Гетерогенными химическими равновесиями называются равновесные состояния для реакций, участники которых находятся в нескольких фазах. Примерами могут служить равновесия реакций:

$$FeO(т)+CO=Fe(т)+CO_2$$

(две твердые и газообразная фазы).

$$NH_4Cl(т)=NH_3(г)+HCl(г)$$

(твердая и газообразная фазы).

$$Fe(ж)+H_2S=FeS\ (\text{раствор в } Fe)+H_2$$

(жидкая и газообразная фазы).

Условие химического равновесия [см. уравнение (VIII, 6)] сохраняет свое значение и для гетерогенного химического равновесия. Исходя из него, найдем выражение закона действия масс для этих равновесий.

Допустим, что компоненты A_i газовой смеси с парциальными давлениями p_i (и летучестями f_i) и компоненты B_k растворов (одного или нескольких жидких или твердых) с мольными долями x_k (и активностями a_k) участвуют в реакции:

$$\nu_1A_1+\nu_2A_2+\ldots+\rho_1B_1+\rho_2B_2+\ldots=\nu_1'A_1'+\nu_2'A_2'+\ldots+\rho_1'B_1'+\rho_2'B_2'+\ldots$$

Для удобства дальнейших рассуждений разобьем сумму химических потенциалов [уравнение (VIII, 6)] на две суммы — для газообразных участников (обозначаемых индексом i) и для компонентов жидких и твердых растворов (обозначаемых индексом k).

$$\sum_i \nu_i\mu_i+\sum_k \rho_k\mu_k=0$$

Подставив в это уравнение значение $\mu_i=g_i(T)+RT\ln f_i$ (для газов) и $\mu_k=\mu_k^\circ(T,p)+RT\ln a_k$ (для жидких и твердых растворов), получим:

$$\sum_i \nu_i g_i'(T)+\sum_k \rho_k\mu_k^\circ(T,p)+RT\sum_i \nu_i\ln f_i+RT\sum_k \rho_k\ln a_k=0$$

или

$$\ln\prod_i\left(f_i^{\nu_i}\right)+\ln\prod_k\left(a_k^{\rho_k}\right)=-\frac{\sum_i \nu_i g_i'(T)+\sum_k \rho_k\mu_k^\circ(T,p)}{RT}$$

Обозначив произведение летучестей и активностей через K_{fa}, получим *:

$$\ln \prod_{i,k} \left(f_i^{\nu_i} a_k^{\rho_k}\right) = \ln K_{fa} = -\frac{\sum_i \nu_i g_i'(T) + \sum_k \rho_k \mathring{\mu}_k (T, p)}{RT} = \ln f(T, p) \quad \text{(VIII, 43)}$$

или

$$K_{fa} = \frac{f_1'^{\nu_1'} f_2'^{\nu_2'} \dots a_1'^{\rho_1'} a_2'^{\rho_2'} \dots}{f_1^{\nu_1} k_2^{\nu_2} \dots a_1^{\rho_1} a_2^{\rho_2} \dots} = f(T, p) \approx f(T) \quad \text{(VIII, 44)}$$

Уравнение (VIII, 44) представляет собой наиболее общее выражение закона действия масс для химических реакций, протекающих между веществами, находящимися в разных фазовых состояниях.

Если газовая смесь есть идеальный раствор идеальных газов, где $f_i = p_i$, а конденсированные фазы представляют собой также идеальные растворы, в которых $a_k = x_k$, то:

$$K_{fa} = K_{px} = \frac{p_1'^{\nu_2'} p_2'^{\nu_2'} \dots x_1'^{\rho_2'} x_2'^{\rho_2'} \dots}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots x_1^{\rho_1} x_2^{\rho_2} \dots} \quad \text{(VIII, 45)}$$

Очень часто твердые, а иногда и жидкие фазы, участвующие в реакции, являются практически чистыми индивидуальными соединениями, активность и химический потенциал которых зависят только от температуры. При постоянной температуре $a_k = \text{const}$ и $x_k = 1$ и эти величины могут быть включены в константы равновесия выражений (VIII, 44) и (VIII, 45). Если так обстоит дело для всех конденсированных фаз, участвующих в реакции, то уравнения (VIII, 44) и (VIII, 45) включают только летучести или давления газообразных участников реакции, а характеристики конденсированных участников не входят в явном виде в эти уравнения.

Так, для реакции (при высоких температурах)

$$FeO(т) + H_2 = Fe(т) + H_2O(г) \quad \text{(I)}$$

константа равновесия:

$$K_{p_{\rm I}} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$$

а для реакции

$$CaCO_3(т) = CaO(т) + CO_2 \quad \text{(II)}$$

* Строго говоря, химический потенциал твердого вещества в стандартном состоянии $\mathring{\mu}_k(T, p)$ зависит от давления, поэтому и $\ln f(T, p)$ в уравнении (VIII, 43) есть функция давления. Однако для не слишком высоких давлений этой зависимостью можно пренебречь.

константа равновесия:

$$K_{p_{\rm II}} = p_{CO_2}$$

Гетерогенная реакция получения генераторного газа

$$C + CO_2 = 2CO \quad \text{(III)}$$

имеет важнейшее техническое значение. Равновесие этой реакции определяет состав газов в процессах горения при недостатке кислорода. В металлургических процессах восстановления окисных руд реакция (III) определяет ход восстановления металлических окислов в различных температурных зонах металлургических печей.

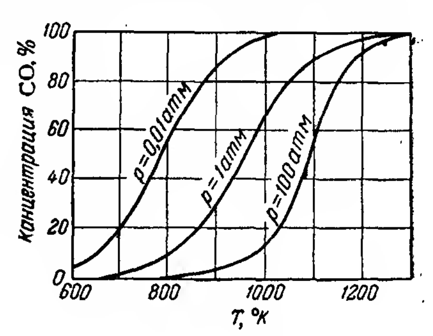


Рис. VIII, 4. Равновесное содержание CO в системе $C + CO_2 = 2CO$.

Константа равновесия реакции (III) определяется выражением

$$K_{p_{\rm III}} = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = \frac{x^2 P}{1 - x}$$

Здесь x — мольная доля CO в равновесной смеси.

Равновесие этой реакции зависит от температуры и от давления. При давлении, равном одной атмосфере, и температуре выше 1200° C газовая фаза состоит почти нацело из окиси углерода, а при температуре ниже 700° C является почти чистой CO_2. Таким образом, окись углерода при комнатных температурах термодинамически неустойчива и существует только вследствие ничтожной скорости реакции $2CO = C + CO_2$ при этих температурах. Давление смещает равновесие реакции (III) влево, в сторону уменьшения объема в соответствии с общим правилом смещения подвижного равновесия и выражением для константы равновесия этой реакции. Состав равновесной газовой смеси реакции (III) изображен на рис. VIII, 4.

Рассмотрим равновесие реакции восстановления водородом закиси железа, растворенной в жидком железе:

$$FeO\,(\text{раствор в } Fe) + H_2 = Fe(ж) + H_2O$$

В этой реакции участвует жидкая фаза переменного состава.

Напишем выражение для константы равновесия этой реакции:

$$K_p = \frac{p_{H_2O} a_{Fe}}{p_{H_2} a_{FeO}}$$

Закись железа мало растворима в жидком железе [при 1600° C растворимость равна 0,95% ($x_2 = 0,0074$)]. Поэтому активность

железа близка к активности чистого железа и может быть приравнена единице. Заменив также активность FeO произведением $\gamma_{FeO}x_{FeO}$, получим:

$$K_p = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}\gamma_{FeO}x_{FeO}}$$

Опытное исследование равновесия показывает, что отношение p_{H_2O}/p_{H_2} пропорционально весовому содержанию FeO в растворе, а следовательно (так как раствор является разбавленным) и мольной доле FeO. Отсюда следует что γ_{FeO} — постоянная величина, т. е. раствор FeO в жидком железе — предельно разбавленный раствор. Включив γ_{FeO}=const в величину константы равновесия, получим:

$$K_p\gamma_{FeO} = K'_p = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}x_{FeO}}$$

Значение величины K'_p, равное 113, получено опытным путем.

Применение закона действия масс к гетерогенному равновесию в конденсированных фазах можно рассмотреть на примере реакции между расплавом, состоящим из закисей MnO и FeO, и металлическим расплавом Fe—Mn:

$$FeO(ж) + Mn(ж) = Fe(ж) + MnO(ж)$$

Оба расплава являются идеальными, поэтому константа равновесия реакции выражается через мольные доли:

$$K_p = \frac{x_{Fe}x_{MnO}}{x_{FeO}x_{Mn}}$$

Так как в равновесии находятся два жидких раствора, то здесь имеются всего две независимые переменные концентрации, которые связаны между собой законом действия масс. Действительно, каждая фаза состоит из двух компонентов, поэтому $x_{Mn}=1-x_{Fe}$ и $x_{MnO}=1-x_{FeO}$ и если в уравнение подставить $x_{Fe}=x$, а $x_{FeO}=y$, то выражение константы равновесия примет вид:

$$K = \frac{x(1-y)}{y(1-x)}$$

Концентрацией окислов в металлическом растворе можно пренебречь, так как равновесие сдвинуто при 1600—1700° С (температурный интервал сталеплавильных процессов) в сторону Fe+MnO, а MnO растворим в железе еще значительно меньше, чем FeO. Действительно, при 1600° С величина K=245, а при 1700° С величина K=141.

Рассмотренные соотношения являются основой широко применяемого раскисления сталей марганцем. Более сильными раскислителями являются кремний, ванадий, титан, алюминий.

§ 10. Равновесия реакций изотопного обмена

В реакциях изотопного обмена исходные вещества и продукты реакции идентичны между собой по элементарному составу и структуре молекул и отличаются лишь тем, что содержат разные изотопы одного из элементов.

Таковы, например, реакции:

$$\frac{1}{2}\,CO_2^{16} + H_2O^{18}(ж) = \frac{1}{2}\,CO^{16}O^{18} + H_2O^{16}(ж)$$

$$S^{34}O_2(г) + HS^{32}O_3^- \text{ (раствор)} = S^{32}O_2(г) + HS^{34}O_3^- \text{ (раствор)}$$

$$N^{15}H_3(г) + N^{14}H_4^+ \text{ (раствор)} = N^{14}H_3(г) + N^{15}H_4^+ \text{ (раствор)}$$

Исследование этих реакций и изучение их равновесных состояний стало возможным после того, как были разработаны методы масс-спектрометрии.

Однако в большинстве случаев такие исследования дают качественный или полуколичественный результат, так как исследование равновесных состояний и нахождение констант равновесия и теплот реакций изотопного обмена затрудняется часто, помимо прочих причин, их медленным течением и тем, что параллельно протекают другие реакции между участвующими в обмене соединениями. К тому же теплоты реакций изотопного обмена очень малы, а константы равновесия близки к единице. Поэтому до сих пор экспериментальные исследования по термодинамике реакций изотопного обмена немногочисленны. Значительно большего развития достигли теоретические расчеты изотопных равновесий на основе статистических методов (см. главу X). В тех случаях, когда результаты расчетов проверялись опытным путем, имеется согласие между расчетными и опытными данными, однако полного совпадения обычно нет, что объясняется не только экспериментальными трудностями, но и несовершенством расчетов, обычно связанных с некоторыми упрощениями и допущениями.

Равновесие обмена обычного водорода и радиоактивного трития (T) в реакции

$$HT + H_2O = H_2 + HTO$$

изучалось при температурах 16÷300° С, причем катализатором служил платинированный уголь. Обычный водород циркулировал в замкнутом контуре, проходя через жидкую воду (при 16—50° С) или смешиваясь с водяным паром (при 100—300° С). Вода содержала некоторое количество HTO. По достижении равновесия некоторое количество равновесного газа разделялось на водород и водяной пар (посредством глубокого охлаждения) и затем отдельно измерялись радиоактивности сухого водорода и водяного пара при одинаковом давлении.

Для равновесия в газовой фазе имеем:

$$K_p = \frac{p_{H_2} p_{HTO}}{p_{HT} p_{H_2O}} = \frac{p_{HTO}/p_{H_2O}}{p_{HT}/p_{H_2}}$$

Отношение в правой части равно отношению чисел радиоактивных распадов, происходящих за одинаковый промежуток времени в равновесных водяном паре и сухом водороде при равных давлениях. Вычисленные значения константы равновесия K_p приводятся ниже:

t, °C	16	20	56	111,2	217,1	302,9
K_p	6,47	6,25	5,05	3,76	2,64	2,17

Таким образом, тритий концентрируется преимущественно в воде в виде окисла HTO, вытесняя из воды водород.

Примером гетерогенного равновесия изотопного обмена может служить также реакция:

$$HC^{12}N(г) + NaC^{13}N\ (раствор) = HC^{13}N(г) + NaC^{12}N\ (раствор)$$

Для изучения этого равновесия газообразный HCN заставляют циркулировать в замкнутом контуре, в котором он проходит через раствор NaCN, содержащий C^{13}. Константа равновесия при 25° С равна 1,026.

§ 11. Стандартные изобарные потенциалы реакций. Комбинирование равновесий

Константа равновесия K_p и стандартный изобарный потенциал $\Delta G°$ реакции однозначно связаны уравнением (VIII, 20). Обе величины являются характеристиками равновесия: зная одну из них при какой-либо температуре, можно предвидеть направление, в котором пойдет реакция, и количественно вычислить выход продуктов реакций в идеальных системах при данной температуре*.

Порядок и знак величины $\Delta G°$ позволяют качественно предвидеть положение равновесия реакции. Большая положительная величина $\Delta G°$ означает, что конечные продукты имеют гораздо больший потенциал, чем исходные вещества, и равновесное состояние близко к исходным веществам, т. е. сдвинуто влево; выход продукта мал. Константа равновесия в этом случае много меньше единицы. Например, для реакции $^1/_2N_2 + {}^1/_2O_2 = NO$ (при 2675° К) $\Delta G° = 15\,425$ *кал*; $K_p = 3{,}5 \cdot 10^{-3}$ и выход NO равен 2,88%.

Если $\Delta G°$ является большой отрицательной величиной, то равновесие сдвинуто вправо и выход продукта велик; константа равновесия имеет большую величину. Так, для реакции $CO + {}^1/_2O_2 = CO_2$ (при 1396° К) $\Delta G° = -37\,775$ *кал*; $K_p = 0{,}819 \cdot 10^6$ и содержание CO и O_2 в равновесной смеси составляет сотую долю процента.

* Знак величины ΔG, т. е. изобарного потенциала реакции в смеси заданного состава [см. уравнение (VIII, 19), стр. 255] непосредственно указывает направление реакции в смеси данного состава. Однако эту величину надо вычислить заново, для каждой смеси, зная заранее величину K_p.

Основная практическая ценность изобарных потенциалов реакции связана с возможностью **комбинирования равновесий** и расчета констант равновесия и теоретических выходов продукта для реакций, которые не изучались экспериментально, а нередко и не могут быть изучены непосредственно.

Так как величина G есть функция состояния системы, то ΔG не зависит от пути процесса. Поэтому изобарный потенциал для реакции, совершающейся в несколько стадий (1, 2, 3...), равен сумме величин ΔG для каждой стадии, и если одно из значений ΔG, входящих в сумму, неизвестно, то оно может быть рассчитано. Для такого расчета, аналогичного расчетам теплот реакций по закону Гесса, необходимо, чтобы конечные продукты одной реакции (первая стадия суммарной реакции) находились в том же состоянии, в каком они являются исходными веществами другой реакции (вторая стадия). Это как раз и достигается использованием **стандартных изобарных потенциалов реакции** $\Delta G°$. При вычислении этих потенциалов принимают, что каждый из компонентов реакции находится при давлении, равном 1 *атм*, причем твердые и жидкие вещества являются чистыми фазами, а газообразные вещества — идеальными газами (для последних безразлично, находятся ли они в смеси или в индивидуальном состоянии, важно лишь, что все парциальные давления $\overset{\circ}{p}_i = 1$)*.

Вследствие наличия логарифмической зависимости между $\Delta G°$ и K_p все действия сложения и вычитания для величины $\Delta G°$ при комбинировании реакций преобразуются в действия умножения и деления для величин K_p.

Рассмотрим следующие примеры.

Известны $\Delta G°$ при 1396° К для реакций:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2; \quad \Delta G°_I = 2290 \tag{I}$$

и

$$2CO + O_2 = 2CO_2; \quad \Delta G°_{II} = -75\,550 \tag{II}$$

* Если вместо величины K_p использовать величину K_c, то в общем случае:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \Sigma \nu_i \ln \overset{\circ}{p}_i$$

$$\Delta F = -RT \ln K_c + RT \Sigma \nu_i \ln \overset{\circ}{c}_i$$

Величины ΔG и ΔF в обоих выражениях равны между собой, так как различия между K_p и K_c и между $\overset{\circ}{p}_i$ и $\overset{\circ}{c}_i$ компенсируются. Однако стандартные величины $\Delta G° = -RT \ln K_p$ и $\Delta F° = -RT \ln K_c$ численно различны, так как начальные и конечные состояния в двух строчках неодинаковы ($\overset{\circ}{p}_i = 1$ или $\overset{\circ}{c}_i = 1$). Для расчетов используются практически всегда величины $\Delta G°$.

Нужно найти константу равновесия реакции

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O(г); \quad \Delta G^\circ_{III} = ? \qquad (III)$$

и вычислить степень диссоциации H_2O при $P=0,1$ *атм*.

Проведем те же операции, что и при расчете теплоты реакции по закону Гесса:

$$(III) = (II) - 2(I); \quad \Delta G^\circ_{III} = \Delta G^\circ_{II} - 2\Delta G^\circ_{I} = -75\,550 - 4580 = -80\,130 \text{ кал}$$

Зная величину ΔG°_{III}, вычисляем величину K_{III}:

$$K_{III} = 3,50 \cdot 10^{12}$$

Используя уравнение (VIII, 31) для константы равновесия реакции, обратной реакции (III), вычисляем степень диссоциации H_2O при заданном давлении:

$$\alpha = \sqrt[3]{\frac{2}{K_{III}P}} = \sqrt[3]{\frac{2}{3,50 \cdot 10^{12} \cdot 0,1}} = 1,79\ 10^{-4}$$

Аналогичные расчеты можно провести, зная величины K_p.

Так, для реакций в газовой фазе:

$$CH_3OH(г) + CO = HCOOCH_3(г) \qquad (IV)$$

и

$$H_2 + \frac{1}{2} HCOOCH_3(г) = CH_3OH(г) \qquad (V)$$

известны на основании опыта константы равновесия при 600° K:

$$K_{IV} = \frac{p_{HCOOCH_3}}{p_{CH_3OH}p_{CO}} = 2,82 \cdot 10^{-4}$$

и

$$K_V = \frac{p_{CH_3OH}}{p_{H_2}p^{1/2}_{HCOOCH_3}} = 0,813$$

Константу равновесия реакции синтеза метанола

$$2H_2 + CO = CH_3OH(г) \qquad (VI)$$

равную

$$K_{VI} = \frac{p_{CH_3OH}}{p^2_{H_2}p_{CO}}$$

можно найти, комбинируя константы K_{IV} и K_V:

$$K_{VI} = K_{IV} \cdot K^2_V = 1,86 \cdot 10^{-4}$$

Степень превращения (см. стр. 263) стехиометрической смеси при 50 *атм* составляет 15,5% (при расчете отклонения от идеального состояния не учитывались).

Расчеты изобарных потенциалов и констант равновесия различных реакций легко выполняются путем комбинирования изобарных потенциалов реакций образования соединений из простых веществ. Стандартный изобарный потенциал любой химической

реакции равен алгебраической сумме соответствующих величин для реакций образования всех участников реакции. Таблицы стандартных изобарных потенциалов образования химических соединений при 1 *атм* и 25° С являются важнейшей сводкой исходных данных для термодинамических расчетов. Эти табличные данные в большинстве случаев вычислены путем комбинации данных для других реакций. Поэтому они связаны с ошибками опыта, которые суммируются при сочетании величин ΔG° и могут составить большую относительную величину, если значение ΔG° образования невелико и получено путем вычитания больших величин.

В конце книги даны таблицы термодинамических величин, в том числе изобарных потенциалов образования ΔG° некоторых веществ *. Пользуясь этими таблицами, можно вычислять стандартные изобарные потенциалы реакций.

Для вычисления величины ΔG° подписываем под символами веществ в уравнении реакции их изобарные потенциалы образования, взятые из таблицы, и алгебраически складываем их. Например, для реакции

$$\underset{-94\,260}{CO_2} + \underset{0}{4H_2} = \underset{-12\,140}{CH_4} + \underset{-2 \cdot 54\,635}{2H_2O(г)} \qquad (VII)$$

$$\Delta G^\circ_{VII} = -12\,140 - 109\,270 + 94\,260 = -27\,150$$

При вычислении ΔG° для реакций между твердыми и жидкими веществами постоянного состава, которые идут до конца, знак ΔG° указывает направление односторонней реакции при 25° С (если она может протекать с измеримой скоростью при этой температуре).

Переход от стандартных значений изобарных потенциалов к значениям этих величин при температурах, отличных от температуры 298° K, для которой составляются таблицы, является одной из основных расчетных задач химической термодинамики; она рассматривается в главе IX.

§ 12. Экспериментальные методы определения констант равновесия газовых и гетерогенных газовых реакций

Исследование равновесия химических реакций проводится методами статическими и динамическими, их своеобразным сочетанием является циркуляционный метод

При статических методах определения константы равновесия реакционная смесь выдерживается при температуре опыта до достижения равновесия. Если затем проводится химический анализ смеси, то необходимо быстро (чтобы равновесие не успело сместиться) охладить смесь до возможно низкой температуры, при которой скорость реакции очень мала. При соблюдении этих условий смесь сохраняет состав, отвечающий равновесию при высокой температуре (или, как говорят, «замораживается»). Выше (стр. 256) был кратко описан статический метод изучения равновесия образования HI.

* См. также указания на справочники в списке литературы (стр. 561).

В некоторых случаях возможно определять какое-либо физическое свойство смеси при температуре опыта (плотность, показатель преломления, спектры поглощения), дающее возможность установить химический состав смеси без смещения равновесия. Эти методы принципиально наиболее безупречны, но применимы только в отдельных случаях.

Для изучения равновесия реакций, одним из компонентов которых является водород, применяют метод полупроницаемой перегородки. Этот метод близок к статическим, хотя, строго говоря, не является таковым. Он основан на способности тонкой платиновой или палладиевой пластинки пропускать при высокой температуре только водород, но не другие газы.

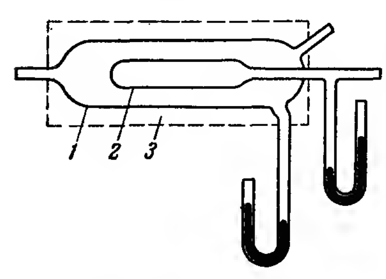


Рис. VIII, 5. Схема прибора для изучения равновесия с полупроницаемой перегородкой:
1—внешний сосуд: *2*—внутренний сосуд: *3*—печь.

Схема для изучения равновесия методом полупроницаемой перегородки изображена на рис. VIII, 5. В сосуде *1* находящемся в печи *3*, создается медленный поток газовой смеси или исходного вещества, дающего при диссоциации, наряду с другими газами, водород. Внутренний сосуд *2* сделан из платины, пропускающей водород. Этот сосуд перед опытом эвакуируют. В процессе реакции водород накапливается внутри сосуда *2* до тех пор, пока его давление в нем не сравняется с парциальным давлением его в равновесной смеси в сосуде *1* (предполагается, что газовая смесь идеальна, а реакция в газовой фазе идет настолько быстро, что достигается равновесие).

Таким путем были изучены реакции термической диссоциации HCl, HBr, H_2S и также ряд гетерогенных газовых реакций (например, Cu_2S+H_2).

Большое значение для изучения равновесия имеют динамические методы, например метод потока газа через горячую часть прибора.

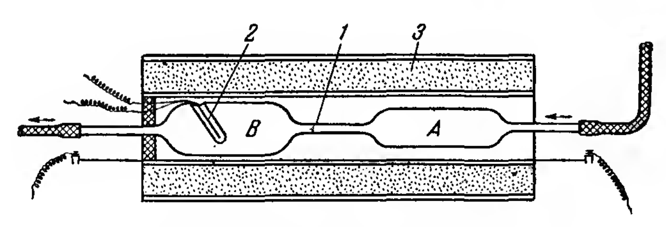


Рис. VIII, 6. Схема реакционного сосуда для изучения гомогенной каталитической реакции:
1 — кварцевая труба; *2* — термометр; *3* — печь.

В ряде случаев, когда изучается гомогенная газовая реакция, протекающая только на катализаторе, или реакция между газом и нелетучей твердой фазой, замораживание (закаливание) равновесной газовой смеси не представляет труда: как только прекращается контакт газовой смеси с поверхностью катализатора или твердого участника реакции, состав смеси перестает изменяться.

Таким образом осуществляется закаливание газовой смеси при изучении равновесия реакции $SO_2+{}^1/_2O_2=SO_3$ в приборе, схема которого показана на рис. VIII, 6.

Кварцевая трубка имеет два расширения, заполненные катализатором. В первом из них (*A*) реакция $SO_2+{}^1/_2O_2$ проходит почти до конца, что вызывает

повышение температуры. Во втором расширении (*B*) кварцевой трубки газ принимает температуру печи, и его состав устанавливается в точном соответствии с равновесием при заданной температуре, которая здесь же измеряется термометром *2*, введенным извне в карман кварцевого сосуда. Выходящая налево равновесная смесь сама собой (ввиду отсутствия катализатора) закаливается, после чего производится ее анализ.

Одним из динамических методов исследования равновесия, при котором закаливание осуществляется само собой, является метод «горячей нити». На рис. VIII, 7 показана схема соответствующего прибора для изучения термической диссоциации H_2O. Водяной пар из кипятильника *1* с незначительной примесью гремучего газа, получающегося путем электролиза воды между впаянными в колбу электродами *2*, проходит по стеклянной трубке, где вертикально протянута тонкая платиновая нить *3*, накаливаемая электрическим током до определенной температуры.

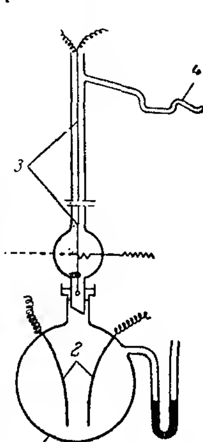


Рис. VIII, 7. Схема прибора для изучения термической диссоциации воды:
1 — кипятильник; *2* — электроды; *3* — платиновая нить; *4* — трубка.

У поверхности нити устанавливается равновесие $H_2+{}^1/_2O_2=H_2O$, которое «закаливается» вследствие того, что уже вблизи от нити температура невысока. Смесь $H_2O+H_2+O_2$ отводится через трубку *4* в холодильник, где разделяется на воду и гремучий газ, количества которых измеряются.

Видоизменением динамического метода изучения равновесий гетерогенных газовых реакций является циркуляционный метод. Газовая смесь циркулирует в замкнутом контуре (циркуляция осуществляется с помощью электромагнитного насоса) и, проходя многократно над твердой фазой, находящейся в печи, достигает равновесия с ней.

Закаливание смеси производят, выводя ее из горячей части печи через капилляр. Проходя через капилляр, смесь, ввиду большой линейной скорости, быстро охлаждается и не успевает изменить свой состав.

Изучение равновесий изотопного обмена может проводиться всеми методами, которые используются при анализе изотопных смесей. Основным из них является метод масс-спектрометрии. В современных приборах этот метод дает точность определения до 1% от содержания изотопа (если это содержание не ниже 1%). Метод сравнения двух образцов в дифференциальном масс-спектрометре повышает точность определения разницы в изотопном составе до 0,02%.

Из остальных методов следует указать на денсиметрию (определение плотности), применяемую в основном к воде, но в принципе применимую и к другим изотопным смесям, жидким и газообразным (газовые весы). Используются также определения показателя преломления (рефрактометрия), теплопроводности, а также спектральный анализ.

Все методы, кроме масс-спектрометрии, требуют предварительного изучения свойств смесей известного состава и составления соответствующих таблиц или калибровочных кривых.

ГЛАВА IX

ЗАВИСИМОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ.

§ 1. Влияние температуры на химическое равновесие

С изменением температуры положение равновесия химической реакции смещается. Поэтому константа равновесия является функцией температуры.

Пользуясь принципом подвижного равновесия (см. стр. 147), нетрудно установить качественное правило смещения химического равновесия с изменением температуры. В соответствии с этим принципом при повышении температуры δT смещение равновесия должно сопровождаться увеличением энтропии; так как $(\delta T)_p(\partial S)_T>0$, т. е. химическое равновесие при повышении температуры должно сместиться в сторону эндотермической реакции (в том направлении, в котором протекает эндотермическая реакция), а при понижении температуры — в том направлении, в котором протекает экзотермическая реакция.

Выражение для количественной зависимости химического равновесия от температуры можно получить, исходя из уравнения Гиббса — Гельмгольца (IV, 19в) $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_p=-\frac{\Delta H}{T^2}$ и применив это уравнение к стандартному изобарному потенциалу химической реакции ΔG° (тогда ΔH равно теплоте реакции). Проинтегрировав это уравнение в пределах от T_1 до T_2, получаем:

$$\frac{\Delta G_2^\circ}{T_2}-\frac{\Delta G_1^\circ}{T_1}=-\int_{T_1}^{T_2}\frac{\Delta H}{T^2}\,dT \tag{IX, 1}$$

Если интервал температур $T_1 \div T_2$ невелик и теплота реакции в этом интервале может считаться постоянной, то:

$$\frac{\Delta G_2^\circ}{T_2}-\frac{\Delta G_1^\circ}{T_1}=\Delta H\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)=-\frac{\Delta H\,(T_2-T_1)}{T_1T_2} \tag{IX, 2}$$

Рассмотрим несколько примеров для реакций между твердыми и жидкими веществами (конденсированными фазами постоянного состава). Для реакции

$$V_2O_3(т)+2Al(ж)=Al_2O_3(т)+2V(т) \tag{I}$$

при 1600° С имеем: $\Delta G^\circ=-77\,930$ *кал*; $\Delta H_1^\circ=-122\,500$ *кал*. Большое отрицательное значение ΔG° указывает, что реакция легко (с термодинамической точки зрения) и до конца протекает слева направо. По уравнению (IX, 2) можно вычислить ΔG_2° для 1900° С=2173° К.

$$\Delta G_{2173}^\circ=-\frac{71\,930\cdot 2173}{1873}+\frac{122\,600\cdot 300}{1873}\approx-64\,000\ кал$$

Отрицательная величина ΔG° для реакции (I) значительно уменьшилась при увеличении температуры на 300° С, но далека еще от нулевого значения, и направление реакции (I) не изменяется.

Реакция

$$TiN(т)+Zr(т)=ZrN(т)+Ti(т) \tag{II}$$

при 1600° С имеет $\Delta H_1^\circ=-1900$ *кал*, $\Delta G^\circ=-30$ *кал*. Поскольку $\Delta G^\circ<0$, то при 1600° С реакция (II) идет слева направо, однако точность расчета не так велика, чтобы этот результат был достоверен, так как значение ΔG_{1600}° очень мало.

Рассчитывая ΔG° для реакции (II) при 1800° С, получаем:

$$\Delta G_{2073}^\circ=-30\cdot\frac{2073}{1873}+\frac{1900\cdot 200}{1873}\approx 170\ кал$$

При нагревании на 200° С знак ΔG° реакции (II) и, следовательно, направление реакции изменяются. Таким образом, повышение температуры выше 1600° С способствует переходу азота от циркония к титану.

Применяя уравнение (IX, 2) к реакциям, протекающим в фазах переменного состава — газовых или жидких растворах, можно найти значение константы равновесия и выход продукта при каждой температуре.

Подставив в уравнение (IX, 2) значение ΔG°, выраженное через константу равновесия [уравнение (VIII, 20)], получим:

$$\ln\frac{K_2}{K_1}=\frac{\Delta H}{R}\cdot\frac{T_2-T_1}{T_2T_1} \tag{XI, 3}$$

Это уравнение, так же как и уравнение (IX, 2), применимо только в небольшом температурном интервале. Оно называется *уравнением изобары Вант-Гоффа*. Аналогично можно получить уравнение

$$\ln K_{2,c}/K_{1,c}=\Delta U/R\cdot(T_2-T_1)/T_2T_1 \tag{IX, 3a}$$

называемое *уравнением изохоры Вант-Гоффа*.

Определим, например, как изменится величина константы равновесия реакции

$$H_2O(г)+CO=H_2+CO_2 \tag{III}$$

при повышении температуры от 900 до 1100° К. Теплота этой реакции равна $\Delta H=-10000$ *кал*, а константа равновесия при 900° К имеет значение $K'_{III}=2{,}19$.

Считая ΔH постоянной, получаем при 1100° К:

$$\lg K''_{III}=\lg 2{,}19-\frac{10\,000\cdot 200}{4{,}576\cdot 900\cdot 1100}=-0{,}10$$

или $K''_{III}=0{,}79$.

Таким образом, равновесие реакции (III) при повышении температуры смещается налево.

Уравнение (IX, 2) можно представить в форме неопределенного интеграла:

$$\frac{\Delta G^\circ}{T} = \frac{\Delta H}{T} + C$$

или

$$\Delta G^\circ = \Delta H + CT \qquad \text{(IX, 4)}$$

Легко видеть, что $C = -\Delta S^\circ$.

Преобразовав подобным образом уравнение (IX, 3), получим:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + C' \qquad \text{(IX, 5)}$$

и

$$\lg K = -\frac{\Delta H}{4{,}575T} + B = \frac{A}{T} + B \qquad \text{(IX, 5а)}$$

Если ΔH не зависит от температуры в известном интервале температуры, то $\lg K$ является линейной функцией обратной величины абсолютной температуры. Наклон прямой $\lg K = f(1/T)$ равен $-\frac{\Delta H}{4{,}575}$, а отрезок на оси ординат равен $\frac{\Delta S^\circ}{4{,}576}$.

Так, зависимость константы равновесия реакции

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O(г)$$

от температуры (в интервале 800—1200° С) выражается уравнением:

$$\lg K = \frac{p_{CO}p_{H_2O}}{p_{CO_2}p_{H_2}} = f\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1395}{T} + 1{,}360$$

Теплота реакции равна $1395 \cdot 4{,}576 = 6380$ *кал*, а изменение энтропии $\Delta S^\circ = 1{,}360 \cdot 4{,}576 = 6{,}22$ *кал/град*.

§ 2. Зависимость изобарного потенциала реакции и константы равновесия от температуры

При интегрировании уравнения (IX, 1) в широком интервале температур необходимо учитывать зависимость ΔH от температуры. Представим это уравнение в форме неопределенного интеграла:

$$\Delta G_T^\circ = -T\int \frac{\Delta H}{T^2}\,dT + IT \qquad \text{(IX, 6)}$$

Здесь I — константа интегрирования, которая имеет определенное числовое значение; эту величину необходимо найти для того, чтобы вычислить ΔG_T°. По уравнению Кирхгоффа (II, 14), при $T_1 = 0$

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_0^T \Sigma(\nu_i C_{p,\,i})\,dT$$

или при $T_1 \neq 0$

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^T \Sigma(\nu_i C_{p,\,i})\,dT$$

Подставив эти выражения в уравнение (IX, 6), получим:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_0 - T\int \frac{dT}{T^2}\int_0^T \Sigma(\nu_i C_{p,\,i})\,dT + IT \qquad \text{(IX, 7)}$$

или

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{T_1} - T\int \frac{dT}{T^2}\int_{T_1}^T \Sigma(\nu_i C_{p,\,i})\,dT + IT \qquad \text{(IX, 7а)}$$

Величина температурного интервала, в котором применено уравнение (IX, 7), и точность этого уравнения зависят от знания зависимости теплоемкостей от температуры.

Интеграл уравнения (IX, 7а) можно во многих случаях представить как сумму интегралов, найденных для каждого компонента реакции в отдельности, и записать это уравнение иначе. В самом деле, интеграл уравнения (II, 14) можно записать в виде:

$$\int_{T_1}^T \Sigma(\nu_i C_{p,\,i})\,dT = \sum_i \nu_i \int_{T_1}^T C_{p,\,i}\,dT = \Sigma\nu_i Y_i(T) \qquad \text{(IX, 8)}$$

Здесь $Y_i = H_{i,\,T} - H_{i,\,T_1}$ — прирост энтальпии компонента i в интервале температур от T_1 до T (эту величину часто находят непосредственным калориметрическим измерением). Очевидно, что при этом интеграл уравнения (IX, 7а) будет равен:

$$\int_{T_1}^T \frac{dT}{T^2}\,\Sigma(\nu_i Y_i) = \Sigma\nu_i \int_{T_1}^T \frac{Y_i}{T^2}\,dT \qquad \text{(IX, 9)}$$

Интегрирование уравнений (IX, 7) или (IX, 7а) в этом случае сводится к алгебраическому суммированию интегралов (IX, 8) и (IX, 9) для каждого компонента при заданной температуре. Эти интегралы для многих соединений вычислены и сведены в таблицы.

Решение уравнения (IX, 7) предпочтительно проводить не в общей форме, а конкретно, в применении к частным формам зависимости C_p от T для компонентов определенной реакции.

В качестве примера решим это уравнение для реакции

$$C + CO_2 = 2CO \qquad \text{(IV)}$$

Теплота этой реакции при 25° С (298° К) равна ΔH_{298}=41 130 *кал*, а зависимости теплоемкостей участников реакции от температуры имеют вид:

$$CO_2 \ldots C_p = 10{,}34 + 2{,}74 \cdot 10^{-3}T - 2{,}30 \cdot 10^{-5}T^{-2}$$

$$CO \ldots C_p = 6{,}60 + 1{,}20 \cdot 10^{-3}T$$

$$C_{графит} \ldots C_p = 2{,}67 + 2{,}62 \cdot 10^{-3}T - 1{,}17 \cdot 10^{5}T^{-2}$$

Алгебраически суммируя эти выражения, получаем:

$$\Sigma \nu C_{p,\,i} = 0{,}19 - 2{,}96 \cdot 10^{-3}T + 3{,}47 \cdot 10^{5}T^{-2}$$

Откуда

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + 0{,}19T - 1{,}48 \cdot 10^{-3}T^2 - 3{,}47 \cdot 10^{5}T^{-1}$$

Подставив значение ΔH_{298}=41 130, находим ΔH_0=42 370 *.

Подставляем $\Delta H = f(T)$ в уравнение (IX, 6) и интегрируем:

$$\Delta G^{\circ}_T = 42\,370 - 0{,}44T \lg T + 1{,}48 \cdot 10^{-3}T^2 - 1{,}74 \cdot 10^{5}T^{-1} + IT \qquad (IX, 10)$$

Для того чтобы найти значение I в уравнении (IX, 10), необходимо знать величину ΔG° хотя бы при одной температуре (более точное решение получится, если ΔG° известно из опытных данных при нескольких значениях T). Известно, что константа равновесия реакции (IV) равна K=1,793 при 1000° К. Следовательно $\Delta G^{\circ}_{1000} = -4{,}576 \cdot 1000 \lg 1{,}793 = -1160$. Подставив это значение в уравнение (IX, 10), получим I=—43,52. Подстановка ряда значения ΔG° для разных температур приводит к среднему значению I=—43,70.

Из уравнения (IX, 10) можно получить выражение для зависимости константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G^{\circ}}{2{,}303RT} = -\frac{42\,370}{4{,}576T} + \frac{0{,}44}{1{,}987}\lg T - \frac{1{,}48\,10^{-3}}{4{,}576}T + \frac{1{,}74 \cdot 10^5}{4{,}576}T^{-2} + \frac{43{,}70}{4{,}576} \qquad (IX, 11)$$

Уравнения (IX, 10) и (IX, 11) могут быть использованы для вычислений ΔG° и K_p в широком интервале температур.

Другой путь вычисления константы интегрирования уравнения (IX,6) в некоторых случаях может быть основан на непосредственном определении значения ΔG° изучаемого процесса при какой-либо температуре путем измерения работы электрического тока равновесно работающего электрохимического (гальванического) элемента.

В качестве примера рассмотрим элемент

$$Pt,\ H_2 \mid H_2SO_4 \cdot aq \mid Pt,\ O_2$$

в котором источником электрической работы является реакция

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O(ж) \qquad (V)$$

* Напомним, что ΔH_0 является в уравнениях данного типа константой интегрирования уравнения Кирхгоффа и не имеет физического значения теплоты реакции при абсолютном нуле (см. стр. 70).

протекающая путем перехода газообразных H_2 и O_2 на электродах в раствор в форме ионов H^+ и OH^- и соединения их в молекулы жидкой воды. Убыль изобарного потенциала системы ΔG° равна максимальной полезной работе $A'_{макс}$, которая для гальванического элемента есть работа электрического тока:

$$-\Delta G^{\circ} = A'_{макс} = zFE \qquad (IX, 12)$$

где z — число грамм-эквивалентов; F — число Фарадея, равное 96 491 *к/г-экв*; E — электродвижущая сила элемента.

Электродвижущая сила описанного гальванического элемента равна 1,24 *в* при 25° С. Так как для реакции (V) z=4, то

$$\Delta G^{\circ}_{V} = -\frac{4 \cdot 96\,491 \cdot 1{,}24}{4{,}184} = -114\,300\ кал$$

Зная эту величину, можно вычислить константу I для реакции:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O(г) \qquad (VI)$$

Используем уравнение зависимости ΔG°_T от температуры для этой реакции, составленное на основании уравнений для теплоемкостей аналогично тому, как это было сделано для реакции (IV):

$$\Delta G^{\circ}_{V} = -112\,920 + 17{,}32T \lg T - 1{,}84 \cdot 10^{-3}T^2 - 9{,}4 \cdot 10^{4}T^{-1} + IT \qquad (IX, 13)$$

Очевидно, что $\Delta G^{\circ}_{VI} \neq \Delta G^{\circ}_{V}$, но, как легко видеть, реакция (VI) получается путем сочетания реакции (V) и реакции

$$2H_2O(ж) = 2H_2O(г) \qquad (VII)$$

т. е. $\Delta G^{\circ}_{VI} = \Delta G^{\circ}_{V} + \Delta G^{\circ}_{VII}$, а поэтому, найдя ΔG°_{VII}, можно определить ΔG°_{VI}.

Составив формальное уравнение для K_n процесса (VII), получим $K_p = p^2_{H_2O}$, где p_{H_2O} — равновесное давление водяного пара. Следовательно, значение ΔG_{VII}, равное изменению изобарного потенциала при переходе двух молей жидкой воды через насыщенный пар (при образовании которого ΔG=0) в пар при давлении 1 *атм*, будет выражаться уравнением:

$$\Delta G^{\circ}_{VII} = -RT \ln K_p = -2RT \ln p_{H_2O} = 2RT \ln \frac{1}{p_{H_2O}}$$

Так как при 25° С давление насыщенного пара воды p_{H_2O} = 23,76 *мм рт. ст.* = 0,0313 *атм*, то ΔG°_{VII} = 4100 *кал*. Откуда

$$\Delta G^{\circ}_{VI} = \Delta G^{\circ}_{V} + \Delta G'_{VII} = -114\,300 + 4\,100 = -110\,200\ кал$$

Подставив эту величину в уравнение (IX, 13) при T=298,2° К, находим I=—28,25.

Результаты расчетов термической диссоциации воды по уравнению (IX, 13) удовлетворительно совпадают с опытными данными в широком интервале температур.

Этот метод не ограничен реакциями с участием газов и может быть использован также для реакций между твердыми веществами, где нет состояния равновесия.

Так, в элементе

$$Ag,\ AgCl(т)\,|\,HCl\cdot aq\,|\,Hg,\ Hg_2Cl_2(т)$$

протекает реакция

$$2Ag + Hg_2Cl_2(т) = 2Hg + 2AgCl(т) \qquad (VIII)$$

и $E=0{,}046$ *в* при 25° С, откуда для реакции (VIII) $\Delta G^\circ_{298} = -2120$ *кал*.

Следует отметить, что метод расчета ΔG° химических реакций по величине электродвижущей силы точен, но ограничен возможностью равновесного проведения реакций в гальваническом элементе.

Уравнения, выражающие температурную зависимость ΔG° или K_p различных реакций, можно комбинировать друг с другом, аналогично тому, как это делается при вычислении теплот или стандартных изобарных потенциалов реакций. Таким путем можно находить величины ΔG° и K_p для неизученной реакции непосредственно в форме температурной функции.

Так, например, реакция

$$C + 2H_2O(г) = 2H_2 + CO_2 \qquad (IX)$$

может быть представлена как совокупность реакций (IV) — $C+CO_2=2CO$ и (III) — $H_2O+CO=H_2+CO_2$, а именно: (IV)+2(III)=(IX). Следовательно, уравнение $\Delta G^\circ_{IX}=f(T)$ можно найти по известному уравнению (IX, 10):

$$\Delta G^\circ_{IV} = 42\,370 - 0{,}44\,T\lg T + 1{,}48\cdot 10^{-3}T^2 - 1{,}74\cdot 10^5 T^{-1} - 43{,}70T$$

и аналогичному уравнению для реакции (III)

$$\Delta G^\circ_{III} = -11\,520 - 7{,}74T\lg T + 0{,}21\cdot 10^{-3}T^2 + 1{,}15\cdot 10^5 T^{-1} + 33{,}87T$$

Складывая $\Delta G^\circ_{IV} + 2\Delta G^\circ_{III} = \Delta G^\circ_{IX}$, получаем

$$\Delta G^\circ_{IX} = 19\,330 - 15{,}92T\lg T + 1{,}90\cdot 10^{-3}T^2 + 0{,}56\cdot 10^5 T^{-1} + 24{,}04T$$

Это уравнение дает возможность вычислять ΔG° и, следовательно, K_p для реакции (IX) в широком температурном интервале.

Значительное сокращение арифметических операций при точном подсчете величин изобарного потенциала реакции по уравнениям указанного типа достигается приемом, предложенным М. И. Темкиным и Л. А. Шварцманом.

Возьмем определенный интеграл в пределах от 298° К до T° К от выражения (IX, 1). Учитывая, что

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{T} \Sigma\nu C_p\,dT$$

получаем

$$\frac{\Delta G^\circ_T}{T} - \frac{\Delta G^\circ_{298}}{298} = -\int_{298}^{T}\frac{dT}{T^2}\left(\Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{T}\Sigma\nu C_p\,dT\right) = \frac{\Delta H^\circ_{298}}{T} - \frac{\Delta H^\circ_{298}}{298} - \int_{298}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{298}^{T}\Sigma\nu C_p\,dT$$

Перегруппировываем члены:

$$\Delta G^\circ_T = \left(\Delta G^\circ_{298} - \Delta H^\circ_{298}\right)\frac{T}{298} + \Delta H^\circ_{298} - T\int_{298}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{298}^{T}\Sigma\nu C_p\,dT = \Delta H^\circ_{298} - T\,\Delta S^\circ_{298} - T\int_{298}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{298}^{T}\Sigma\nu C_p\,dT$$

Подставляем теперь в подынтегральное выражение эмпирический степенной ряд:

$$\Sigma\nu C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta eT^2 + \ldots \Delta nT^n$$

и проводим первое интегрирование:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\,\Delta S^\circ_{298} - T\int_{298}^{T}\frac{dT}{T^2}\left[\Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta e}{3}T^3 + \ldots + \frac{\Delta n}{n+1}T^{n+1}\right] \qquad (a)$$

Подставив пределы в выражение в квадратных скобках, найдя затем определенный интеграл и собрав члены с общими множителями Δa, Δb, Δe, получим:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\,\Delta S^\circ_{298} - T\left[\Delta a\left(\ln\frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1\right) + \Delta b\,\frac{1}{2}\left(T - 2\cdot 298 + \frac{298^2}{T}\right) + \frac{\Delta e}{2\cdot 3}\left(T^2 - 3\cdot 298^2 + \frac{2\cdot 298^3}{T}\right) + \ldots + \frac{\Delta n}{n+1}\left(\frac{T^n}{n} - \frac{n+1}{n}298^n + \frac{298^{n+1}}{T}\right)\right] \qquad (IX, 14)$$

или

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\,\Delta S^\circ_{298} - T\left(\Delta a\cdot M_0 + \Delta bM_1 + \Delta eM_2 + \ldots \Delta nM_n\right) \qquad (IX, 14a)$$

$$\text{где } M_0 = \ln\frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1;\quad M_1 = \left(\frac{T}{2} - 298 + \frac{298^2}{2T}\right);$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298^n}{n}$$

Выражение для M_n справедливо и для члена с $n=-2$. Коэффициенты M_0 ..., M_n уравнения (IX, 14a) зависят только от температуры, они могут быть заранее вычислены при различных значениях T и табулированы. Используя таблицу величин M_0, ..., M_n, можно для любого конкретного случая с известными Δa, Δb, Δe заменить интегрирование уравнения (*a*) действиями умножения и сложения.

Величины коэффициентов M_0, M_1, M_2 и M_n при $T=300 \div 3000$° К даны в Приложении 4 (стр. 572).

Применим изложенную схему расчета к реакции

$$2HCl + \frac{1}{2} O_2 = H_2O(г) + Cl_2$$

при 1000° К.

Уравнение для алгебраической суммы теплоемкостей компонентов реакции имеет вид:

$$\Sigma \nu C_p = -2{,}26 + 1{,}52 \cdot 10^{-3} T + 0{,}94 \cdot 10^5 T^{-2}$$

В Приложении 3 (стр. 566) можно найти величины, из которых вычисляются

$$\Delta H^\circ_{298} = -13\,730; \quad \Delta S^\circ_{298} = -15{,}30$$

Подставив эти величины в уравнение (IX, 14а) и используя таблицу (Приложение 4), получим:

$$\Delta G^\circ_{1000} = -13\,730 + 1000 \cdot 15{,}30 - 1000[-2{,}26 \cdot 0{,}5088 + 1{,}52 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}2463 \cdot 10^3 + $$
$$+ 0{,}94 \cdot 10^5 \cdot 0{,}2783 \cdot 10^{-5}] = -13\,730 + 15\,300 + 514 = 2084 \ кал$$

§ 3*. Графическое комбинирование равновесий. Доменный процесс

Состав (парциальные давления) газовой фазы равновесной системы, в которой совместно протекает несколько реакций, можно определить не только путем комбинирования уравнений, выражающих температурную зависимость ΔG° или K_p. Это можно сделать, сопоставляя графически температурную зависимость некоторых величин для совместно протекающих реакций. Очевидно, следует сопоставлять такие величины, которые должны быть равны между собой при равновесии этих реакций. Такими величинами являются парциальные давления или концентрации в газовой фазе (либо концентрации в растворе) тех веществ, которые принимают участие в совместно протекающих реакциях.

Рассмотрим путем такого сопоставления доменный процесс.

Во всех зонах печи протекает реакция

$$C + CO_2 = 2CO \qquad (I)$$

равновесие которой устанавливается в широком интервале температур, изменяющихся по высоте печи. Наряду с этой реакцией в разных зонах печи протекают реакции восстановления окислов железа окисью углерода:

$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2 \qquad (II)$$

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2 \qquad (III)$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2 \qquad (IV)$$

Таким образом, реакция (I) протекает в одной зоне совместно с реакцией (II), в другой — с реакцией (III), в третьей — с реакцией (IV) и может находиться с каждой из них в равновесии. [Реакции (II)—(IV) находиться одновременно в равновесии не могут.] Очевидно, состав газовой фазы совместно протекающих реакций при равновесии будет одинаков.

Построим графически для каждой реакции зависимость равновесного содержания CO в газовой фазе (рис. IX, 1) от температуры *.

* Кривая 2, которая должна изображать эту зависимость для реакции (II), на рисунке не показана, так как равновесные концентрации CO очень малы и в масштабе графика кривая находится вплотную у оси абсцисс.

Для реакции (I) указанная зависимость при разных давлениях изобразится кривыми *1а* ($P = 10$ *атм*), *1б* ($P = 1$ *атм*) и *1в* ($P = 0{,}1$ *атм*). Из сравнения кривых видно, что с уменьшением давления (например, при разбавлении газовой фазы азотом) равновесие реакции (I) смещается вправо (растет концентрация CO).

Кривые *3* и *4* изображают равновесия соответственно реакций (III) и (IV) при $P = 1$ *атм*. Нижняя область (под кривой *3*) отвечает температурам и составам газовой фазы, при которых устойчива Fe_3O_4; средняя область соответствует существованию FeO и верхняя область — существованию железа в его различных кристаллических модификациях. Так как при нагревании углерод образует с этими модификациями твердые растворы (с α-железом — α-феррит, с γ-железом — аустенит), то выше кривой *4* имеются твердые растворы, существованию которых отвечают соответствующие поля, указанные на рисунке.

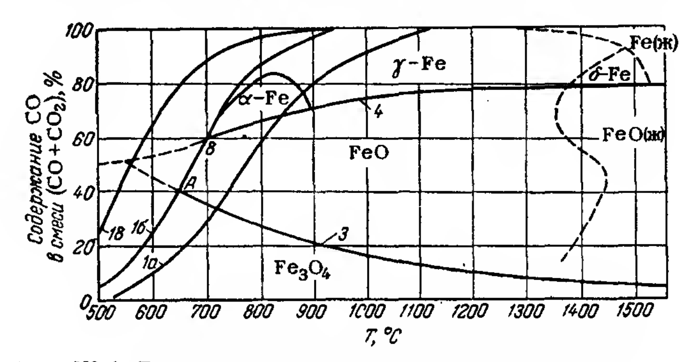


Рис. IX, 1. Равновесие окислов углерода с окислами железа.

Пунктирные линии приблизительно отвечают кривым плавления Fe и FeO; правее их лежат поля жидких фаз.

В верхней части печи при наличии избытка углерода (кокс) в доменной шихте состав газовой фазы определяется равновесием реакции (I). По мере движения шихты в доменной печи сверху вниз ее температура повышается и состав газовой фазы изменяется по одной из кривых *1* (в зависимости от давления). При кислородном дутье (в предельном случае суммарное давление CO_2 и CO равно 1 *атм*) состав газовой фазы меняется по кривой *1б*. Когда шихта достигает зоны с температурой 650° С, то, как видно из рисунка, происходит восстановление Fe_3O_4 до FeO, затем шихта с FeO продолжает двигаться вниз и нагреваться без восстановления FeO, которое начинается при 690° С. Точки *А* и *Б* отвечают соответственным содержаниям CO в равновесной газовой фазе *. Выше указанных температур реакции (III) и (IV) идут слева направо. Образующаяся при этом CO_2 взаимодействует с углеродом по реакции (I), причем снова образуется CO в концентрации, необходимой для восстановления окислов железа.

Комбинируя реакции (I) и (IV), получаем суммарную реакцию восстановления FeO углеродом:

$$2FeO + C = 2Fe + CO_2$$

протекающую при температурах выше 690° С (точка пересечения кривых *1* и *4* при $P = 1$ *атм*).

* При наличии в газовой фазе азота содержание CO в равновесной с теми или иными окислами железа газовой фазе будет другим. Для того чтобы его узнать, нужно определить сумму $p_{CO_2} + p_{CO}$, построить соответствующую изобару и найти точки пересечения ее с изобарами *3* и *4*.

§ 4. Применение третьего закона термодинамики для расчета химических равновесий. Тепловой закон Нернста

Прямой и простой расчет изобарных потенциалов реакций (а следовательно, и констант равновесия) возможен, если известны абсолютные энтропии всех участников реакции.

На основании уравнения (IV, 13) для реакции, протекающей при постоянной температуре, получаем:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ \qquad (IX, 15)$$

где ΔH° — теплота реакции при постоянном давлении; ΔS° — изменение энтропии при превращении чистых исходных веществ, взятых в стандартном состоянии при 1 *атм*, в конечные вещества в том же состоянии: $\Delta S^\circ = \Sigma \nu_i S_i^\circ$.

Если для данной температуры известны теплота реакции и энтропии всех участников реакции, то расчет ΔG° сводится к элементарной арифметической операции

В том случае, когда известны теплоемкости, как функции температуры, можно вычислить при заданной температуре ΔH° по уравнению Кирхгоффа и энтропию каждого участника реакции по уравнению (III, 31), а затем по уравнению (IX, 15) найти ΔG°.

Возможно также использовать для вычислений уравнения типа (IX, 7) с неизвестной константой интегрирования. В таблицах стандартных термодинамических величин (Приложение 3, стр. 566) находят значение ΔH_{298}° и энтропий всех участников реакции и вычисляют ΔG_{298}° по уравнению (IX, 15). Затем по уравнению типа (IX, 7) находят величину *I*. После этого уравнение указанного типа может быть использовано для любых температур в пределах, определяемых уравнениями для теплоемкостей.

Так, стандартный изобарный потенциал реакции

$$C + CO_2 = 2CO$$

можно вычислить следующим образом.

В таблицах (стр. 96 и 566) находим стандартные энтропии S_{298}°:

C (графит) . .	1,361	*кал/(моль·град)*
CO	47,301	»
CO_2	51,061	»

Алгебраическая сумма энтропий:

$$\Delta S = \Sigma \nu_i S_i^\circ = 2 \cdot 47{,}301 - 51{,}061 - 1{,}361 = 42{,}180 \text{ кал/(моль}\cdot\text{град)}$$

Используя значение $\Delta H_{298}^\circ = 41\,130$ *кал* (см. стр., 291), получаем:

$$\Delta G_{298}^\circ = 41\,130 - 298{,}2 \cdot 42{,}180 = 28\,550 \text{ кал}$$

Подставляя найденную величину ΔG_{298}° в уравнение (IX, 10), находим $I = -43{,}77$ вместо $-43{,}70$ (см. стр. 292). Величина константы равновесия, вычисленная по этим данным с помощью уравнения (IX, 10), при 1000° К равна 1,740 (опытное значение 1,793).

Изложенный метод расчета химических равновесий базируется на постулате Планка (стр. 91), ибо абсолютные энтропии веществ, участвующих в реакции, могут быть найдены лишь при допущении, что энтропия индивидуальных кристаллических веществ при абсолютном нуле равна нулю. Однако нетрудно видеть, что для обоснования метода расчета достаточно утверждение, что изменение энтропии для всех процессов (в том числе и химических реакций), происходящих при абсолютном нуле с участием только кристаллических чистых веществ, не образующих твердых растворов, равно нулю.

Действительно, так как согласно уравнению (III, 27)

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT$$

и изменение энтропии при химической реакции составляет

$$\Delta S = \Delta S_0 + \int_0^T \frac{\Sigma \nu_i C_{p,\,i}}{T}\, dT \qquad (IX, 16)$$

то, приняв постулат

$$\Delta S_0 = 0 \qquad (IX, 17)$$

получаем возможность вычислить ΔS по уравнению (IX, 16)

$$\Delta S = \int_0^T \frac{\Sigma \nu_i C_{p,\,i}}{T}\, dT = \Sigma \nu_i \int_0^T \frac{C_{p,\,i}}{T}\, dT \qquad (IX, 18)$$

используя те же табличные величины стандартных энтропий.

Уравнение (IX, 17) является выражением теплового закона Нернста, который был исторически первой формой третьего закона термодинамики, высказанной Нернстом в 1906 г.

Известно, что выдающиеся термохимики — экспериментаторы XIX века Бертло и Томсен высказали принцип, по которому химические реакции самопроизвольно идут в направлении выделения теплоты. Этот принцип в общей форме неверен, что видно из существования эндотермических реакций. Неправильность указанного положения Бертло, носившего название принципа максимальной работы, была показана еще в работах Л. А. Потылицына (1874) и Д. И. Менделеева (1875). Однако остается справедливым положение, что при низких температурах самопроизвольно протекают главным образом процессы, идущие с выделением теплоты, т. е. принцип Бертло тем более правилен, чем ниже температура.

На основании двух законов термодинамики Гиббс (1876) и Вант-Гофф (1883) показали, что химические реакции при постоянных *p* и *T* идут самопроизвольно в направлении уменьшения

изобарного потенциала (при постоянных v и T в направлении уменьшения изохорного потенциала).

Очевидно, что принцип Бертло термодинамически оправдан в тех случаях, когда величины ΔH° и ΔG° реакции отрицательны и близки между собой. При абсолютном нуле, как это следует из уравнения (IX, 15), они равны друг другу:

$$\Delta H_0^\circ = \Delta G_0^\circ$$

Можно допустить, что ΔH° и ΔG° по мере приближения к абсолютному нулю сближаются между собой асимптотически, т. е. имеют общую касательную при $T=0$.

Изложенные соображения естественно приводят к тепловому закону, высказанному Нернстом в форме постулата о касательной. Аналитическая формулировка этого постулата такова: для реакций между конденсированными фазами при $T \to 0$

$$\lim_{T\to 0}\left[\frac{\partial}{\partial T}(\Delta G^\circ)\right]_p = \lim_{T\to 0}\left[\frac{\partial}{\partial T}(\Delta H^\circ)\right]_p = 0 \qquad \text{(IX, 19)}$$

или

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_p = -\lim\left(\frac{\partial Q_p}{\partial T}\right)_p = 0 \qquad \text{(IX, 19a)}$$

На рис. IX, 2 изображены кривые ΔG° и ΔH°, имеющие общую горизонтальную касательную в точке абсолютного нуля. Придавая константе I в уравнении (IX, 7) различные числовые значения, получаем семейство кривых $\Delta G^\circ = f(T)$ (пунктирные кривые на рис. IX, 2). Только одна из кривых этого семейства имеет реальное значение (так как ΔG° имеет при каждой температуре определенную величину). Тепловой закон утверждает, что реальной является та кривая, касательная к которой при $T=0$ горизонтальна.

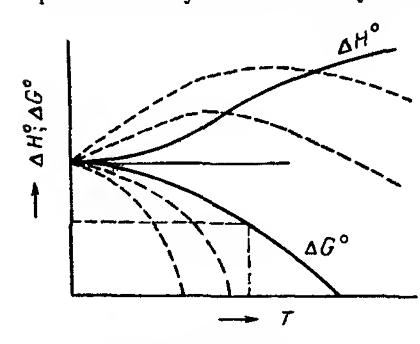


Рис. IX, 2. Зависимость ΔH° и ΔG° от температуры.

Утверждение, которое гласит, что $\Delta S_0^\circ = 0$, эквивалентно постулату о касательной. Действительно, подставив в уравнение (IX, 19) производные G и H по температуре [см. уравнение (IV, 16) и (II, 9)], получим при $T=0 \lim \Delta S^\circ = 0$; $\lim \Delta C_p = 0$, т. е. уравнение (IX, 17), являющееся основой указанного расчета.

Таким образом, постулат о касательной или равенство (IX, 19), сами по себе приложимые только к конденсированным системам (точнее, только к кристаллическим веществам), дают те дополнительные общие основания, которые необходимы для полного расчета равновесия из тепловых данных. При этом расчеты можно осуществить без экспериментальных данных для равновесия (константы равновесия, электродвижущие силы гальванических элементов, в которых протекают химические реакции).

§ 5. Приложение теплового закона Нернста к химическим превращениям

Изложенный в предыдущем параграфе метод расчета химических равновесий, носящий название *метода абсолютных энтропий*, является общим для реакции в любых системах. Будучи основан на тепловом законе Нернста, он позволяет использовать эмпирические уравнения для ΔH и ΔG°, составленные без учета этого закона. Нередко используются другие уравнения для ΔG_1°, самая форма которых связана с тепловым законом.

Представим уравнение (IX, 7) в виде определенного интеграла с пределами T_1 и T:

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{T} - \frac{\Delta G_1^\circ}{T_1} = \frac{\Delta H_1}{T} - \frac{\Delta H_1}{T_1} - \int_{T_1}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{T_1}^{T}\Sigma\nu_i C_{p,i}\,dT \qquad \text{(IX, 20)}$$

или

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_1 + T\left(\frac{\Delta G_1^\circ - \Delta H_1}{T_1}\right) - T\int_{T_1}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{T_1}^{T}\Sigma\nu_i C_{p,i}\,dT \qquad \text{(IX, 21)}$$

Уравнение (IX, 21) идентично с уравнением (IX, 7), если положить $T_1 \to 0$ и $\frac{\Delta G_1^\circ - \Delta H_1}{T_1} = I$.

Но по уравнению Гиббса — Гельмгольца и по тепловому закону Нернста при $T \to 0$

$$\lim\frac{\Delta G_1^\circ - \Delta H_1}{T_1} = \lim\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T}\right)_p = 0$$

Следовательно, для реакций (шире, для любых процессов) в конденсированных системах (точнее, процессов с кристаллическими телами)

$$I = 0 \qquad \text{(IX, 22)}$$

Полагая в уравнении (IX, 21) $T \to 0$ и $\Delta H_1 = \Delta H_0$, получаем

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_0 - T\int_0^T\frac{dT}{T^2}\int_0^T(\Sigma\nu_i C_{p,i}\,dT) \qquad \text{(IX, 23)}$$

Уравнения (IX, 22) и (IX, 23) справедливы т о л ь к о п р и у с л о в и и, что температурные зависимости $C_{p,i}$ или I_i каждого твердого участника реакции определены вплоть до очень низких

температур на основании экспериментальных данных, а не получены экстраполяцией к $T \to 0$ эмпирических зависимостей C_p от T, найденных при температурах выше комнатных.

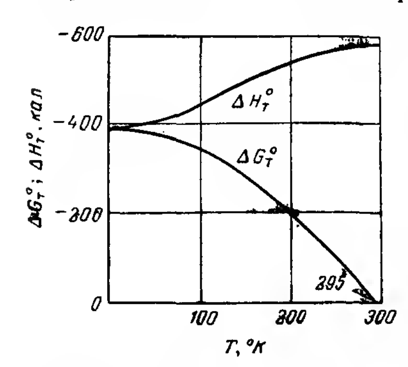


Рис. IX, 3. Зависимость ΔG_T° и ΔH_T процесса Sn (β) = Sn (α) от температуры.

На рис. IX, 3 представлены значения ΔG_T° и ΔH_T для реакции превращения белого олова в серое

$$\text{Sn}(\beta) = \text{Sn}(\alpha)$$

при разных температурах, рассчитанные путем графического интегрирования теплоемкостей по уравнению (IX, 23). Изображая на графике $\Delta G_T^\circ = f(T)$, находим температуру $T_{\text{пр}}$ пересечения этой кривой с осью абсцисс. При этой температуре ($T_{\text{пр}} = 295°$ K) $\Delta G^\circ = 0$, и обе модификации олова находятся в равновесии. Это — точка превращения модификаций олова при нормальном давлении. Ниже 295° K значение ΔG_T отрицательно, и реакция Sn(β) = Sn(α) идет слева направо (оловянная чума — превращение оловянных изделий в порошок при низких температурах). Опытная величина $T_{\text{пр}} = 292°$ K.

Результаты аналогичного расчета для реакции перехода графита в алмаз показаны на рис. IX, 4. Для этой реакции при нормальном давлении не существует температуры, при которой $\Delta G^\circ = 0$ (температура превращения), и, по-видимому, алмаз при любых температурах неустойчив по отношению к графиту. При достаточно высоких давлениях (порядка десятков тысяч атмосфер) кривая $\Delta G^\circ = f(T)$ смещается вверх настолько, что пересекает ось абсцисс, и при температурах ниже точки превращения алмаз становится более устойчивым, чем графит.

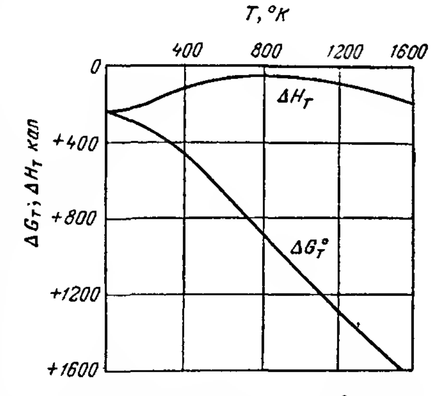


Рис. IX. 4. Зависимость ΔG_T° и ΔH_T процесса C (графит)- C (алмаз) от температуры.

Сравнение опытных данных для реакций в твердых фазах с результатами вычислений по уравнению (IX, 20) показывает, что во всех случаях, когда имеются надежные данные по теплоемкостям, вычисленные температуры превращения хорошо или удовлетворительно совпадают с опытом.

При непосредственном применении уравнения (IX, 7) к расчету равновесий реакций, протекающих с участием газов, константа I не равна нулю. Можно показать, что

$$I = -R\Sigma\nu_i j_i \qquad \text{(IX, 24)}$$

т. е. алгебраической сумме *истинных химических констант* газообразных участников реакции (см. стр. 139). Уравнение (IX, 7) при этом приобретает вид:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_0 - T\int \frac{dT}{T^2}\int_0^T (\Sigma\nu_i C_{p,\,i})\,dT - RT\Sigma\nu_i j_i \qquad \text{(IX, 25)}$$

в уравнение для константы равновесия

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{1}{R}\int \frac{dT}{T^2}\int_0^T (\Sigma\nu_i C_{p,\,i})\,dT + \Sigma\nu_i j_i \qquad \text{(IX, 26)}$$

При вычислениях по уравнениям (IX, 25) и (IX, 26) необходимо, как и при вычислениях по уравнениям (IX, 20) и (IX, 21), чтобы теплоемкости были известны от абсолютного нуля. Эмпирические степенные ряды $C_p = f(T)$ при расчетах по этим уравнениям применять нельзя.

Истинную химическую константу j можно найти по уравнению (IV, 64): $j = (S_0 - C_{p,\,0})/R$, где S_0 — энтропийная константа [см. уравнение (III, 20а)], которая может быть вычислена для газов с несложными молекулами методами статистической физики.

Метод расчетов газовых химических равновесий, при котором используется константа j, в последнее время уступил место эквивалентному с теоретической точки зрения и более удобному методу абсолютных энтропий, который был изложен выше.

Для доказательства уравнения (IX, 24) рассмотрим цикл Нернста, в котором сравниваются величины ΔH и ΔG° для реакции в конденсированных фазах, проводимой непосредственно и через газовую фазу.

$$\begin{array}{ccc} \text{A (г)} + \text{B (г)} & \xrightarrow[\Delta H_{\text{г}}]{\text{Газовая фаза}} & \text{C (г)} + \text{D (г)} \\ \uparrow \text{Испарение} & & \text{Конденсация} \downarrow \\ \text{A (т)} + \text{B (т)} & \xrightarrow[\text{конденсированная фаза}]{\Delta H_{\text{к}}} & \text{C (т)} + \text{D (т)} \end{array}$$

Для этого цикла при постоянном давлении:

$$\Delta H_{\text{к}} = \Sigma\nu_i\lambda_{\text{исп}} + \Delta H_{\text{г}} + \Sigma\nu_k\lambda_{\text{конд}} = \Delta H_{\text{г}} + \sum_{k,\,i}\nu_{k,\,i}\lambda_{\text{исп}} \qquad \text{(IX, 27)}$$

Изобарный потенциал испарения вещества при давлении $p_{i,\,k}$, отвечающем насыщению, равен нулю. Изменение изобарного потенциала при химическом процессе в газе можно представить как сумму двух величин:

$$\sum_i RT\ln\frac{p_i}{P_i} \quad \text{и} \quad \sum_k RT\ln\frac{P_k}{p_k}$$

где p_i и p_k — давления исходных (i) и конечных (k) компонентов в равновесной смеси, а P_i и P_k — давления насыщенного пара соответствующих конденсированных фаз. Изобарный потенциал конденсации продуктов реакции при

давлениях их насыщенных паров равен нулю. Этой же величине равно ΔG° при протекании реакции в равновесной смеси. В сумме:

$$\Delta G^\circ_{\text{к}} = RT\sum_i \nu_i \ln\frac{p_i}{P_i} + RT\sum_k \nu_k \ln\frac{P_k}{p_k} = RT\left[-\Sigma\nu_{k,\,i}\ln p_{k,\,i} + \Sigma\nu_{k,\,i}\ln P_{k,\,i}\right] =$$
$$= -RT\ln K_p + RT\Sigma\nu\ln P \qquad (\text{IX}, 28)$$

или в соответствии с уравнением (VIII, 20)

$$\Delta G^\circ_{\text{к}} = \Delta G^\circ_{\text{г}} + RT\Sigma\nu\ln P \qquad (\text{IX}, 28\text{a})$$

Давление насыщенного пара выражается формулой [см. уравнение (IV, 63)]

$$\ln P = -\int_0^T \frac{\lambda}{RT^2}\,dT + j$$

или

$$RT\ln P = -T\int_0^T \frac{\lambda}{T^2}\,dT + RjT$$

Подставив в уравнение (IX, 28а) это значение $\ln P$, а также полученные из уравнения (IX, 6) значения $\Delta G^\circ_{\text{к}}$ (при этом $I = 0$) и $\Delta G^\circ_{\text{г}}$ (при этом $I \neq 0$), получаем

$$-T\int\frac{\Delta H_{\text{к}}}{T^2}\,dT = -T\int\frac{\Delta H_{\text{г}}}{T^2}\,dT + IT - T\int_0^T\frac{\sum_{k,\,i}\nu_{k,\,i}\lambda_{\text{исп}}}{T^2}\,dT + \sum_{k,\,i}\nu_{k,\,i}j_{k,\,i}RT \qquad (\text{IX}, 29)$$

В соответствии с уравнением (IX, 27) интегралы в уравнении (IX, 29) взаимно компенсируются и получается

$$I = -R\sum_{k,\,i}\nu_{k,\,i}j_{k,\,i}$$

т. е. уравнение (IX, 24).

§ 6*. Расчеты термодинамических величин для реакций между твердыми телами постоянного состава

При расчете реакций между твердыми фазами интегрирование уравнения (IX, 23) можно осуществить, используя уравнения теплоемкости твердого тела Планка — Эйнштейна и Дебая (см. стр. 47). По этим уравнениям получают значения C_v; для перехода к теплоемкости C_p добавляется член $AT^{3/2}$, эмпирически отражающий разность $C_p - C_v$.

Функции Планка — Эйнштейна и Дебая для C_v оказываются недостаточными для охвата опытных величин C_p [с введением поправки $(C_p - C_v)$] от обычных температур вплоть до совсем низких, и приходится прибегать к эмпирическому сочетанию этих функций, подбираемых для опытных кривых C_p.

При решении уравнения (IX, 23) необходимо знать для заданной температуры числовые значения интегралов двух видов от функции Дебая — $D(\Theta/T)$:

$$\int_0^T D\left(\frac{\Theta}{T}\right)dT = 3U_D \quad \text{и} \quad T\int_0^T\frac{dT}{T^2}\int_0^T D\left(\frac{\Theta}{T}\right)dT = 3\Phi_D$$

или соответствующие интегралы $3U_{PE}$ и $3\Phi_{PE}$ функций Планка — Эйнштейна — $PE(\Theta/T)$, где Θ — характеристическая температура, причем значения характеристических температур в функциях $D(\Theta/T)$ отличны от таковых в функциях $PE(\Theta/T)$ *.

Уравнение для ΔG°, выраженное с помощью этих функций, принимает вид:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H_T - \Sigma\nu_i 3U_i\,(D;\ PE) - T\Sigma\nu_i 3\Phi_i\,(D;\ PE) \qquad (\text{IX}, 30)$$

Оно дает возможность вычислить значения ΔG°_T реакций, для участников которых известны характеристические температуры.

Вычислим, например, ΔG°_T для реакции $\text{Sn}(\alpha) = \text{Sn}(\beta)$ при 298,2° К.

В этом случае зависимость теплоемкостей C_p от температуры выражается уравнениями:

$$\text{Sn}(\alpha): \qquad C_p = \frac{3}{4}D\left(\frac{280}{T}\right) + \frac{1}{4}D\left(\frac{76}{T}\right) + 1{,}2\cdot 10^{-4}T^{3/2}$$

$$\text{Sn}(\beta): \qquad C_p = \frac{1}{2}D\left(\frac{100}{T}\right) + \frac{1}{2}PE\left(\frac{160}{T}\right) + 1{,}2\cdot 10^{-4}T^{3/2}$$

Теплота перехода при 298,2 °К равна $\Delta H = 525{,}2$ *кал/(г·атом)*

$$\Delta H_0 = 525{,}2 - 298{,}2\left[\frac{1}{2}\cdot\frac{3U_D}{T}\left(\frac{100}{298{,}2}\right) + \frac{1}{2}\cdot\frac{3U_{PE}}{T}\left(\frac{160}{298{,}2}\right) - \frac{3}{4}\cdot\frac{3U_D}{T}\left(\frac{280}{298{,}2}\right) - \frac{1}{4}\cdot\frac{3U_D}{T}\left(\frac{76}{298{,}2}\right)\right] =$$
$$= 525{,}2 - 298{,}2\left(\frac{5{,}225}{2} + \frac{3\cdot 1{,}485}{2} - \frac{3}{4}\cdot 4{,}145 - \frac{1}{4}\cdot 5{,}398\right) =$$
$$= 525{,}2 - 114{,}2 = 411{,}0 \text{ кал}$$

По уравнению

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H_0 - T\Sigma\nu_i\frac{3\Phi_i}{T}\,(D;\ PE)$$

находим значение ΔG°_{298}:

$$\Delta G^\circ_{298} = 411{,}0 - 298{,}2\left[\frac{9{,}14}{2} + \frac{5{,}16}{2} - \frac{3\cdot 4{,}24}{4} - \frac{10{,}60}{4}\right] = 411{,}0 - 390{,}6 = 20{,}4 \text{ кал}$$

Расчет при других температурах показывает, что величина $\frac{d}{dT}\left(\Delta G^\circ_T\right)$ при температуре около 298° К равна —1,4 *кал*, следовательно, при температуре $T_{\text{пр.}}$ (точка перехода):

$$\Delta G_{\text{пр.}} = 0 = 20{,}4 - 1{,}4\,(T_{\text{пр.}} - 298{,}2)$$

Откуда $T_{\text{пр}} = 312{,}5°$ К. Расхождение с опытом (292° К) заметное. Графический расчет (см. рис. IX, 3) дает более точный результат.

---

* Величины $\frac{3U_D}{T}$; $\frac{3\Phi_D}{T}$; $\frac{U_{PE}}{T}$ и $\frac{\Phi_{PE}}{T}$ для разных значений Θ/T приведены в Приложении 5 (стр. 573).

§ 7. Некоторые приближенные методы расчета химических равновесий

Расчет точного значения изобарных потенциалов по уравнениям (IX, 14) и (IX, 7) при высоких температурах часто невозможен ввиду отсутствия соответствующих экспериментальных данных. В таких случаях возможно применение приближенных методов расчета изобарных потенциалов. Некоторые из них мы изложим.

Уравнение для точного расчета изобарного потенциала реакции при $T_1 = 298°$ K имеет вид:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T\,\Delta S^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int\limits_{298}^{T} \Delta C_p\,dT - T\,\Delta S^\circ_{298} - T \int\limits_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T}\,dT \qquad (IX, 31)$$

(для краткости выражение $\Sigma \nu_i C_{p,\,i}$ заменяется на ΔC_p).

Если числовые значения теплоемкостей участников реакции известны при комнатных температурах, то принимаем $\Delta C_p = \text{const}$. Тогда из уравнения (IX, 31):

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\,\Delta S^\circ_{298} + \Delta C_p\,(T - 298) - T\,\Delta C_p \ln \frac{T}{298} =$$

$$= \Delta H^\circ_{298} - T\,\Delta S^\circ_{298} - \Delta C_p T \left[\frac{298}{T} - 1 + \ln \frac{T}{298}\right] = \Delta H^\circ_{298} - T\,\Delta S^\circ_{298} - M_0\,\Delta C_p T \qquad (IX, 32)$$

где $M_0 = \dfrac{298{,}2}{T} - 1 + \ln \dfrac{T}{298{,}2}$

Значение величины M_0 при различных T могут быть табулированы (см. Приложение 4, стр. 572). Пользование такими таблицами в дополнение к таблицам стандартных величин ΔG°_{298}, ΔH°_{298} и S°_{298} дает возможность быстрого приближенного расчета для различных температур.

В тех случаях, когда теплоемкости некоторых участников реакции совершенно неизвестны, приходится прибегать к еще менее точным расчетам.

Полагая тогда $\Delta C_p = 0$, получаем из уравнения (IX, 32):

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\,\Delta S^\circ_{298} \qquad (IX, 33)$$

Для оценки степени точности значений изобарных потенциалов, вычисленных по точному уравнению [типа (IX, 10)] и приближенным уравнениям (IX, 32) и (IX, 33), сравним результаты соответствующих вычислений для реакции:

$$C + 2H_2 = CH_4$$

Точное уравнение в этом случае имеет вид:

$$\Delta G^\circ = -15\,680 + 6{,}6T \ln T + 0{,}0_38T^2 - 0{,}0_62T^3 + IT$$

где $I = -26{,}40$ (из K_p) или $-25{,}97$ (по третьему закону).

Теплота реакции $C + 2H_2 = CH_4$ равна $\Delta H_{298} = -17\,889$ *кал*. Энтропии и теплоемкости участников реакции имеют следующие значения:

	C	H_2	CH_4	
S^0_{298}	1,361	31,211	44,50;	$\Delta S^0_{298} = -19{,}28$ *кал/(моль·град)*
$C_{p,\,293}$	2,066	6,892	8,535;	$\Delta C_{p,293} = -7{,}315$ . . . . . .

Результаты расчета приведены в таблице.

Значения ΔG°_T для реакции $C + 2H_2 = CH_4$

Температура °K	ΔG°_T, *кал*			
	из опытного значения K_p	точный расчет	приближенный расчет	
			по уравнению (IX, 32)	по уравнению (IX, 33)
298	−12 146	−12 140	−12 140	−12 140
700	−3 277	−3 267	−2 960	−4 390
1 000	+4 530	+4 550	+3 670	+1 390
1 573	+21 070	+21 070	+20 880	+18 440

Отсутствие значений стандартных энтропий многих веществ (огромного большинства их) приводит к необходимости пользоваться некоторыми приближенными закономерностями для подсчета недостающих величин S°_{298}. Известно значительное число таких закономерностей, предложенных различными авторами, охватывающих бóльшие или меньшие группы соединений и дающих результаты разной степени точности.

Из таких закономерностей укажем на положение, выдвинутое В. А. Киреевым, согласно которому *энтропия образования кристаллического вещества из одноатомных газов* (ΔS°_a) зависит в первую очередь от числа атомов в молекуле вещества и лишь в меньшей степени от структуры и индивидуальных особенностей веществ. При сравнении энтропий образования из атомов для однотипных веществ (в которых соответствующие атомы или ионы находятся в одинаковых валентных состояниях, например $BaCrO_4$ и $FeSO_4$) величины ΔS°_a еще более близки. Особенно близки эти величины для таких веществ, как $SrSO_4$ и $BaSO_4$.

Если обозначить через $S^\circ_{эл.}$ и $S^\circ_а$ стандартную энтропию простого вещества и стандартную энтропию его же в состоянии одноатомного газа, а через ΔS° изменение энтропии при образовании вещества из простых веществ (табличная величина), то для *атомной энтропии образования* $\Delta S^\circ_а$ получаем:

$$\Delta S^\circ = \Delta S^\circ_а + \Sigma\left(S^\circ_а - S^\circ_{эл}\right) \qquad (IX, 34)$$

Здесь $S^\circ_{эл}$ — известны почти для всех простых веществ; $S^\circ_а$ — вычисляются статистически (см. стр. 318) и также известны для всех элементов. Следовательно,

ΔS°_{a} может быть легко вычислена для всех веществ с известными ΔS°. Сравнение вычисленных таким путем величин показало, что, например, для окислов Me_2O_3 и сульфидов Me_2S_3 значение ΔS°_{a} изменяется в интервале от —173 до —183 *э. е.*, для соединений $Me(OH)_2$ от —151 до —152 *э. е.*, для галогенидов щелочных металлов от —56 до —58 *э. е.* и т. д. Установив интервал величин ΔS°_{a} для данного (возможно более узкого) типа соединений и взяв среднюю величину, можно по уравнению (IX, 34) вычислить ΔS° для вещества, входящего в эту группу, для которого энтропия неизвестна, и затем найти и абсолютную энтропию его S°_{298} с точностью до 1—3 *э. е.* Учет закономерных изменений величин ΔS°_{a} в узкой группе соединений в пределах группы или ряда периодической системы Менделеева дает возможность во многих случаях установить энтропию вещества с точностью до 0,5 *э. е.*

Энтропии солей кислородных кислот близки к сумме энтропий составляющих их окислов, взятых в кристаллическом состоянии, что также может помочь вычислению энтропии ряда солей. Например, для FeO и Fe_2O_3 величины S°_{298} равны 13,4 и 21,5 *э. е.*, а сумма 34,9 *э. е.* Опытная величина для Fe_3O_4 составляет 35,0 *э. е.* Для MgO и SiO_2 величины S°_{298} имеют значения 6,55 и 10,1 *э. е.*, и сумма их для $2MgO$ и SiO_2 равна 23,2 *э. е.*, а опытная величина для Mg_2SiO_4 составляет 22,7 *э. е.*

А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский предложили рассчитывать энтропию ионных кристаллов как сумму энтропий ионов $S_{ион.}$, которые подбираются на основании известных величин для солей или вычисляются по уравнению:

$$S_{ион} = \frac{3}{2} R \ln A - 1{,}5 \frac{z^2}{r} \qquad \text{(IX, 35)}$$

где A — атомный вес; z — валентность; r — радиус иона в ангстремах.

Величину ΔG° для однотипных реакций можно рассчитать по методу Киреева, аналогичному методу расчета давлений насыщенного пара (см. стр. 140).

Для реакций членов гомологического ряда, например для гидрогенизации олефинов с двойной связью с первого атома углерода, можно считать изменения энтропии одинаковыми, тогда

$$\Delta G^{\circ}_{I} - \Delta G^{\circ}_{II} = \Delta H^{\circ}_{I} - \Delta H^{\circ}_{II}$$

или

$$\lg K_{I} = \lg K_{II} - \frac{\Delta H^{\circ}_{I} - \Delta H^{\circ}_{II}}{4{,}575T} \qquad \text{(IX, 36)}$$

При этом оказывается возможным брать теплоты обеих реакций при стандартной температуре 298° К, а не при температуре, к которой относятся константы равновесия обеих аналогичных реакций — изученной (K_{II}) и неизученной (K_{I}).

Аналогичные сравнения и линейные зависимости можно установить для различных термодинамических величин во многих группах химических соединений и таким путем оценить с известной, в разных случаях весьма различной точностью, значения ΔG° и K_p для неизученных реакций.

ГЛАВА X

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

§ 1. Статистические основы метода

Успехи в изучении строения молекул и развитие квантовой статистической физики привели к созданию нового метода расчета термодинамических функций и, в частности, химических равновесий. Этот метод дает возможность вычислять значения внутренней энергии (сверх нулевой), энтропии и теплоемкости газообразных веществ в широком интервале температур (до 4000—6000° С), исходя из величин энергий всех квантованных состояний молекулы, связанных с ее вращением, колебаниями, электронным возбуждением и другими видами движения. Для вычисления энергии каждого из состояний молекулы необходимо знать молекулярные параметры: моменты инерции, основные частоты колебания, уровни электронного возбуждения и др. Эти величины находятся главным образом путем изучения и расшифровки молекулярных спектров. Вычисление же термодинамических величин проводится методами квантовой статистической физики. Здесь будут кратко изложены основы статистического метода расчета термодинамических функций.

Исходным понятием является *термодинамическая вероятность состояния системы* W. В главе III (стр. 98) эта величина уже определялась как число микросостояний, т. е. число разных распределений молекул по их состоянию (координаты, скорости, энергия), соответствующее данному макросостоянию или термодинамическому состоянию. Там же было дано уравнение Больцмана (III, 34): $S = k \ln W$, связывающее термодинамическую вероятность с энтропией.

Ограничиваясь квантованными, дискретными состояниями, переходы между которыми прерывны, т. е. скачкообразны, можно представить W для системы из N молекул как объем многомерного фазового пространства. На осях координат этого пространства откладываются координаты и импульсы (количества движения) для всех степеней свободы f каждой молекулы (три поступательных, три вращательных, несколько колебательных и т. д.), а всего $2Nf$ координат. Все фазовое пространство делится на ячейки объема h^{Nf} (h — константа Планка), в пределах каждой из

которых имеется только одно микросостояние, а число этих ячеек равно числу возможных микросостояний системы. Для системы, состоящей из определенного числа частиц с определенной суммарной энергией, микросостояния занимают известный объем фазового пространства, который необходимо определить (т. е. подсчитать число ячеек в этом объеме).

Важнейшей характеристикой каждого микросостояния является распределение энергии системы между ее молекулами, причем энергия отдельной молекулы может принимать только дискретные значения ε'_0, ε'_1, ε'_2 ... и т. д.

В классической статистической механике Максвелла — Больцмана молекулы неразличимы. Основываясь на этом исходном положении, классическая статистическая механика дает уравнение для величины W, соответствующей данному распределению молекул по энергетическим уровням

$$W = \prod_i \frac{c_i^{N_i}}{N_i!} N! \qquad (X, 1)$$

где c_i — число микросостояний (ячеек фазового пространства), отвечающих энергии отдельной молекулы ε'_i; N_i — число молекул, обладающих этой энергией (при значительных температурах $c_i \gg N_i$); N — общее число молекул в системе, постоянное в конкретной задаче.

С целью «нормирования» [приведения следствий из уравнения (X, 1) к согласованию с законами идеальных газов] выражение (X, 1) делим на $N!$, и этот множитель в (X, 1) исчезает.

В соответствии с уравнением (III, 34) из уравнения (X, 1) получаем:

$$S = k \ln W = k \sum_i N_i \ln c_i - k \sum_i \ln (N_i!) \qquad (X, 2)$$

Известна приближенная формула Стирлинга для факториала:

$$\ln (N!) \approx N \ln N - N - \frac{1}{2} \ln 2\pi N \qquad (X, 3)$$

последним членом которой для реальных молекулярных систем можно пренебречь.

Подставив значение $\ln (N!)$ по уравнению (X, 3) в уравнение (X, 2), получим для энтропии:

$$S = k \sum_i N_i \ln c_i - k \sum_i N_i \ln N_i + kN_i$$

Найдем производную S по числу молекул N_i в энергетической области ε'_i:

$$\frac{\partial S}{\partial N_i} = k \ln c_i - k \ln N_i - k \frac{N_i}{N_i} + k$$

$$\frac{\partial S}{\partial N_i} = k \ln \frac{c_i}{N_i} \qquad (X, 4)^*$$

Определим теперь величину $\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_v$, пользуясь термодинамическими соотношениями. Для этого выразим связь между функциями S, U и F в форме, несколько отличной от известной нам ранее. Продифференцируем равенство

$$S = \frac{U - F}{T}$$

при постоянных объеме и температуре по числу молекул N_i, находящихся на энергетическом уровне i (имеющих энергию ε'_i):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{v,T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{v,T} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{v,T} \qquad (X, 5)$$

Здесь $\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{v,T} = \varepsilon'_i$. Производная же изохорного потенциала по N_i не зависит от того, на каком энергетическом уровне находятся молекулы (т. е. от состояния i), так как в равновесной смеси молекул одного компонента изохорный потенциал, приходящийся на один моль вещества или на одну молекулу, одинаков для всех энергетических уровней. Следовательно, $\left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{v,T} = \mu'$ — химический потенциал, рассчитанный на одну молекулу, он равен обычному химическому потенциалу μ, деленному на число Авогадро N_A**.

Уравнение (X, 5) получает вид:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{v,T} = \frac{\varepsilon'_i}{T} - \frac{\mu'}{T} \qquad (X, 6)$$

Сравнивая это уравнение с уравнением (X, 4), находим:

$$k \ln \frac{c_i}{N_i} = \frac{\varepsilon'_i}{T} - \frac{\mu'}{T} \quad \text{или} \quad \frac{N_i}{c_i} = e^{-\varepsilon'_i/kT} e^{\mu'/kT} \qquad (X, 7)$$

* В квантовых статистических механиках Ферми — Дирака для заряженных частиц и Бозе — Эйнштейна — для фотонов выражения для подсчета микросостояний в общем случае имеют иной вид, чем уравнения (X, 2) и (X, 4). Однако эти выражения становятся идентичными уравнению (X, 4) при достаточно высоких температурах, когда $c_i \gg N_i$.

** Подробнее о независимости μ' от ε_i см. ниже (стр. 313).

Для низшего энергетического уровня $N_i=N_0$, $c_i=c_0$ и $\varepsilon'_i=\varepsilon_0$ и

$$\frac{N_0}{c_0}=e^{-\varepsilon_0/kT}e^{\mu'/kT} \quad (X, 8)$$

Определив отсюда значение $e^{\mu'/kT}$, подставляем его в уравнение (X,7):

$$N_i=N_0\frac{c_i}{c_0}e^{-(\varepsilon'_i-\varepsilon_0)/kT} \quad (X, 9)$$

В дальнейшем введем обозначения $\varepsilon'_i-\varepsilon_0=\varepsilon_i$ (энергия молекулы, отсчитанная от нулевого уровня ε_0) и $\frac{c_i}{c_0}=g_i$ (относительное число ячеек фазового пространства, соответствующих энергии ε'_i, по сравнению с числом ячеек для энергии ε_0). Число g_i называется *статистическим весом* энергетического уровня или его *вероятностью a priori*.

Сложим числа N_i для молекул всех энергетических уровней. В соответствии с уравнением (X, 9) сумма будет равна:

$$N=\sum_i N_i=N_0\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (X, 10)$$

Величина $\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$, равная $\frac{N}{N_0}$, зависит только от свойств молекул данного вещества (набор величин g_i и ε_i) и температуры, но не зависит от массы вещества. Она называется *суммой состояний* или *статистической суммой* и обозначается символом Q:

$$Q=\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}=\sum_i\frac{c_i}{c_0}e^{-(\varepsilon'_i-\varepsilon_0)/kT} \quad (X, 11)$$

Подставив это значение в уравнение (X, 10), получим:

$$N_0=\frac{N}{Q} \quad (X, 12)$$

и

$$N_i=N_0 g_i\frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{Q} \quad (X, 13)$$

Сумма состояний Q является характерной для каждого вещества (а также смеси веществ или системы) величиной, растущей с повышением температуры и отражающей многообразие энергетических состояний молекул системы и относительную вероятность этих состояний (по сравнению с наинизшим энергетическим уровнем ε_0).

Можно подробнее аргументировать независимость μ' (рассчитанного на одну молекулу) от энергетического уровня той или иной группы молекул равновесного газа [см. уравнения (X, 5) и (X, 6)]. Напомним, что энтропия равновесной системы при постоянных U и v находится в максимуме, т. е.:

$$(\partial S)_{U,v}=0$$

Выделив в фазовом пространстве равновесного газа область i (молекулы с энергией ε_i), перенесем dN_i молекул из этой области в остальную часть фазового пространства r. Если бы энергия газа при этом оставалась постоянной *, то и энтропия осталась бы неизменной:

$$(\partial S)_{U,v}=\left(\frac{\partial S_i}{\partial N_i}\right)_{U,v}dN_i+\left(\frac{\partial S_r}{\partial N_r}\right)_{U,v}dN_r=0$$

Так как $dN_r=-dN_i$, то

$$\left(\frac{\partial S_i}{\partial N_i}\right)_{U,v}=\left(\frac{\partial S_r}{\partial N_r}\right)_{U,v}=\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{U,v}=\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,v} \quad (a)$$

Свяжем эту производную с химическим потенциалом μ', рассчитанным на одну молекулу:

$$\mu'=\left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{v,T}=\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{v,T}-T\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{v,T}=$$
$$=\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{v,T}-T\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{v,U}-T\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{v,T}$$

Подставив $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v=\frac{1}{T}$ и сократив равные члены, получим:

$$\mu'=-T\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{v,U}$$

и в соответствии с уравнением (a) μ' не зависит от индекса i при N.

* Это можно осуществить, одновременно отняв у газа теплоту $(\varepsilon_i-\bar{\varepsilon}_r)\,dN_i$.

§ 2. Связь между суммой состояний и термодинамическими функциями

Исходя из уравнения (X, 8), легко установить связи между величиной Q и термодинамическими функциями.

Для моля индивидуального вещества изобарный потенциал $G=N_A\mu'$, где N_A — число Авогадро [см. уравнение (V, 17a)]. Подставив в это равенство величину μ', определенную из уравнения (X, 8), и учитывая, что, согласно уравнению (X, 12), $N_0=N_A/Q$, получим:

$$G=N_A\mu'=N_AkT(\ln N_0-\ln c_0)+\varepsilon_0N_A=N_AkT(\ln N_A-\ln Q-\ln c_0)+U_0=$$
$$=U_0-RT\ln Q-RT\ln c_0+RT\ln N_A \quad (X, 14)$$

Связь энтропии S с изобарным потенциалом G

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p=-S$$

дает возможность выразить S через сумму состояний:

$$S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p=R\ln Q+RT\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial T}\right)_p-R\ln N_A+R\ln c_0 \quad (X, 15)$$

Для внутренней энергии, исходя из уравнения (X, 13), получаем:

$$U=\Sigma N_i\varepsilon_i'=\frac{N_A}{Q}\,\Sigma\varepsilon_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}+U_0=\frac{N_A}{Q}\,kT^2\Sigma\frac{\varepsilon_i}{kT^2}\,g_i e^{-\varepsilon_i/kT}+U_0=$$

$$=\frac{N_A kT^2}{Q}\cdot\frac{dQ}{dT}+U_0=RT^2\frac{d\ln Q}{dT}+U_0 \qquad (X, 16)$$

Теплоемкость C_V выражается формулой:

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v^{\bullet}=R\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial\ln T}\right)_v+R\frac{\partial^2\ln Q}{(\partial\ln T)_v^2} \qquad (X, 17)$$

Движение молекул всегда является сложным сочетанием различных движений (поступательного, вращательного, колебательного движений, электронного возбуждения и т. д.). То же относится к энергии молекулы. В простейшем случае отдельные формы движения независимы, т. е. параметры, соответствующие различным формам движения (например, момент инерции для вращения, частота колебания — для колебательного движения и т. д.), имеют постоянные числовые значения, независимые от того, имеются ли одновременно другие формы движения или данное движение является единственным.

В этом простейшем случае энергия молекулы складывается из отдельных видов энергии, подсчитанных по независимым параметрам. Статистические веса g_i как меры собственных вероятностей отдельных состояний при сочетании независимых явлений умножаются.

Обозначив, например, энергии колебания и вращения через $\varepsilon_{кол}$ и $\varepsilon_{вр}$, а соответствующие величины g_i через $g_{кол}$ и $g_{вр}$, получаем:

$$\varepsilon_i=\varepsilon_{кол}+\varepsilon_{вр}$$

$$g_i=g_{кол}g_{вр}$$

Вероятность каждого состояния для молекул с колебательно-вращательным движением выразится как произведение вероятностей:

$$g_i e^{-\varepsilon_i/kT}=g_{кол}g_{вр}e^{-(\varepsilon_{кол}+\varepsilon_{вр})/kT}=g_{кол}e^{-\varepsilon_{кол}/kT}g_{вр}e^{-\varepsilon_{вр}/kT} \qquad (X, 18)$$

Для получения суммы состояний надо просуммировать члены уравнения (X, 18) по всем значениям $\varepsilon_{кол.}$ и $\varepsilon_{вр}$.

$$Q=\sum_{кол}\sum_{вр}g_{кол}e^{-\varepsilon_{кол}/kT}g_{вр}e^{-\varepsilon_{вр}/kT} \qquad (X, 19)$$

но сумма произведений равна произведению сумм, поэтому

$$Q=\Sigma g_{кол}e^{-\varepsilon_{кол}/kT}\Sigma g_{вр}e^{-\varepsilon_{вр}/kT} \qquad (X, 20)$$

Таким образом, сумма состояний для сложного движения является произведением сумм состояний для отдельных независимых форм движения. Распространяя уравнение (X, 20) на все виды движений, можно написать:

$$Q=\Pi\,(Q_k) \qquad (X, 21)$$

Используя это уравнение, можно выражение (X, 15) для энтропии представить как сумму членов, соответствующих разным формам движения, с добавлением двух членов, не связанных с конкретными движениями:

$$S=-R\ln N_A+R\ln c_0+R\Sigma\ln Q_k+RT\Sigma\left(\frac{\partial\ln Q_k}{\partial T}\right)_p=-R\ln N_A+R\ln c_0+\Sigma S_k \qquad (X, 22)$$

где

$$S_k=R\ln Q_k+RT\left(\frac{\partial\ln Q_k}{\partial T}\right)_p \qquad (X, 23)$$

S_k — энтропия, соответствующая отдельной форме движения («поступательная энтропия», «вращательная энтропия» и т. д.).

В связи с особым характером поступательного движения и с особым путем расчета для него величин Q и S, в произведении (X, 21) обычно выделяют два множителя: $Q=Q_{пост}Q_{вн}$ или $Q=Q'_{пост}Q_{вн}$, где $Q_{пост}$ и $Q'_{пост}$ относятся к поступательному движению и различаются постоянными членами*, а $Q_{вн}$ является произведением сумм состояний для всех остальных «внутренних» движений молекулы, к которым, не совсем правильно, относят и вращение молекулы как целого.

§ 3. Вычисление сумм состояний и энтропий для отдельных форм движения

Изложенные в предыдущем параграфе выводы относятся к системам с дискретными уровнями энергии, т. е. с квантовыми движениями. Поступательное движение изменяется непрерывно, однако к нему можно искусственно применять общее условие квантования движения, пользуясь тем, что поступательное движение молекул системы ограничено ее объемом V. Тогда для суммы состояний поступательного движения получается выражение

$$Q_{пост}=\frac{(2\pi MkT)^{3/2}V}{c_0h^3N_A^{3/2}} \qquad (X, 24)$$

Для упрощенного вывода выражения (X, 24) представим себе поступательное движение молекул вещества, заключенного в куб с длиной ребра l, разложенным на движения вдоль ребер куба. Периодом движения будем считать время, за которое молекула проходит расстояние между противоположными

* О величине $Q'_{пост}$ см. стр. 318.

стенками куба в прямом и обратном направлении, т. е. путь $2l$ при постоянном импульсе по данному направлению p. Применяя условие квантования, получаем для направления x:

$$\oint p_x\,dq_x = p_x 2l = hK_x \qquad (X, 25)$$

где K_x — квантовое число поступательного движения по направлению x. Аналогичные выражения получатся и для направлений y и z, откуда:

$$p_x = \frac{h}{2l}K_x; \qquad p_y = \frac{h}{2l}K_y; \qquad p_z = \frac{h}{2l}K_z$$

K_x, K_y и K_z могут принимать любые целочисленные значения от нуля.

Энергия движения по направлению x:

$$\varepsilon_x = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{1}{2m}\cdot\frac{h^2}{4l^2}K_x^2$$

(m — масса молекулы) и аналогично для ε_y и ε_z:

$$\varepsilon_y = \frac{1}{2m}\cdot\frac{h^2}{4l^2}K_y^2; \qquad \varepsilon_z = \frac{1}{2m}\cdot\frac{h^2}{4l^2}K_z^2$$

и суммарная энергия поступательного движения частицы:

$$\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = \frac{h^2}{8ml^2}\left(K_x^2 + K_y^2 + K_z^2\right) \qquad (X, 26)$$

Фазовое пространство поступательного движения является для каждой молекулы шестимерным пространством. Три измерения составляют *пространство импульсов*. Если опустить множитель $\frac{h}{2l}$, т. е. измерять координаты точек в единицах $\frac{h}{2l}$, то для точек, распределенных в этом пространстве равномерно по трем осям координат, координатами являются три целых числа K_x, K_y, K_z. Вектор, выходящий из начала координат и имеющий величину $\sqrt{K_x^2+K_y^2+K_z^2}$ изменяя свое направление, опишет сферу, на поверхности которой находятся состояния молекул с равной энергией ε. Эта энергия связана со скалярной величиной K уравнением (X, 26), из которого, заменив $l^2 = V^{2/3}$, получим:

$$K = \frac{2\sqrt{2}\, m^{1/2} V^{1/3} \varepsilon^{1/2}}{h}$$

Изменяя энергию на $d\varepsilon$, получаем для приращения величин K:

$$dK = \frac{\sqrt{2}\, m^{1/2} V^{1/3} \varepsilon^{-1/2}\, d\varepsilon}{h}$$

Объем одной восьмой части шарового слоя фазового пространства, заключенного между трехмерными сферами с радиусами K и $(K+dK)$, равен:

$$c(\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{4\pi K^2\,dK}{8} = \frac{4\pi\sqrt{2}\, m^{3/2} \varepsilon^{1/2} V\,d\varepsilon}{h^3} \qquad (X, 27)$$

Этот объем шарового слоя, выраженный через число ячеек h^3, равен числу точек, отвечающих сочетаниям целочисленных положительных значений K_x, K_y и K_z, т. е. числу микросостояний молекулы, энергия поступательного движения

которой в объеме V заключена в пределах между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$. Выражение (X, 27) дает объем шестимерного фазового пространства для молекулы, так как три измерения — координаты положения точек — учтены множителем V.

Очевидно, что выражение (X, 27) есть не что иное, как c_i — число ячеек фазового объема, соответствующего энергии молекулы ε_i в уравнениях (X, 1), (X, 9) и (X, 11). Различие заключается в том, что суммирование в уравнении (X, 11) по дискретным уровням энергии должно быть заменено интегрированием по шаровым слоям с интервалом энергии ε от 0 до ∞:

$$Q = \Sigma\frac{c_i}{c_0}e^{-\varepsilon_i/kT} = \int_0^\infty \frac{c(\varepsilon)}{c_0}e^{-\varepsilon/kT}\,d\varepsilon = \frac{4\pi\sqrt{2}\, m^{3/2} V}{h^3 c_0}\int_0^\infty \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/kT}\,d\varepsilon$$

Введем для упрощения интегрирования новую величину x:

$$\varepsilon/kT = x^2$$

получаем:

$$Q = \frac{4\pi 2^{3/2} m^{3/2} (kT)^{3/2} V}{h^3 c_0}\int_0^\infty x^2 e^{-x^2}\,dx \qquad (X, 28)$$

Определенный интеграл имеет известное числовое значение, равное $\frac{\pi^{1/2}}{4}$, подставив которое, окончательно получим (с заменой $m = \frac{M}{N_A}$, где M — молекулярный вес) уравнение (X, 24):

$$Q = \frac{(2\pi MkT)^{3/2} V}{h^3 c_0 N_A^{3/2}}$$

Подставим Q из уравнения (X, 24) в уравнение (X, 15) и найдем выражение для энтропии веществ, молекулы которых имеют только поступательное движение, если включаем в это выражение также члены $-R\ln N_A + R\ln c_0$, не связанные с конкретной формой движения *.

Запишем предварительно выражения для $\ln Q_{пост}$ и его производной по T:

$$\ln Q_{пост} = \ln\frac{(2\pi k)^{3/2}}{h^3 N_A^{3/2}} + \frac{3}{2}\ln M + \frac{3}{2}\ln T + \ln V - \ln c_0 \qquad (X, 29)$$

Дифференцируя по T и подставляя $V = \frac{RT}{p}$, получаем:

$$\left(\frac{\partial \ln Q_{пост}}{\partial T}\right)_p = \frac{3}{2T} + \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_p = \frac{3}{2T} + \frac{1}{T} = \frac{5}{2T} \qquad (X, 30)$$

* Точная формула для $S_{пост.}$ получается при подстановке значения Q в уравнение (X, 23), но дополнительные члены, входящие в уравнение (X, 15), все равно должны быть учтены для любых молекул и обычно включаются в величину $S_{пост.}$.

Подставляем уравнения (X, 29) и (X, 30) в уравнение (X, 15), при этом сокращаются члены с $\ln c_0$, а члены с N_A объединяются:

$$S_{пост} = R \ln \frac{(2\pi k)^{3/2}}{h^3 N_A^{5/2}} + \frac{3}{2} R \ln M + \frac{3}{2} R \ln T + R \ln V + \frac{5}{2} R \quad (X, 31)$$

Заменяя $\ln V = \ln R + \ln T - \ln p$, получаем:

$$S_{пост} = R \ln \frac{(2\pi k)^{3/2}}{h^3 N_A^{5/2}} + \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R + R \ln R + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln p \quad (X, 32)$$

Объединяя и вычисляя постоянные члены, не зависящие от индивидуальных свойств вещества, получаем *:

$$S_{пост} = -2{,}314 + \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln p + R \ln g_0 \quad (X, 33)$$

Сравнивая уравнение (X, 33) с уравнением для энтропии идеального газа (III, 20а), видим, что члены этих уравнений, включающие T и p, совпадают. Энтропийная константа S_0 уравнения (III, 20а) может быть вычислена по уравнению

$$S_0 = -2{,}314 + \frac{3}{2} R \ln M + R \ln g_0 \quad (X, 33а)$$

и оказывается линейной функцией логарифма молекулярного веса. Уравнение (X, 33) дает полную энтропию одноатомных газов и поступательную составляющую энтропии всех газов; оно называется уравнением Закура — Тетроде. Для остальных форм движения расчет должен проводиться по уравнению (X, 23); полученное значение складывается со значением вычисленным по уравнению (X, 33), так как общие члены $-R \ln N_A + R \ln c_0$ уже учтены в этом уравнении.

Используя уравнения (X, 14) для изобарного потенциала, подставляя $Q = Q_{пост} Q_{вн}$ и заменяя $Q_{пост}$ по уравнению (X, 24), получаем:

$$G^\circ - U_0^\circ = -RT \ln \frac{(2\pi MkT)^{3/2} e^{5/2} V}{h^3 N_A^{5/2}} - RT \ln Q_{вн} =$$

$$= -RT \ln \frac{Q_{пост} c_0 e^{5/2} Q_{вн}}{N_A} = -RT \ln Q'_{пост} Q_{вн} = -RT \ln Q' \quad (X, 34)$$

Здесь Q' есть так называемая полная сумма состояний, включающая $Q_{вн} Q_{пост}$, и множитель $\frac{c_0 e^{5/2}}{N_A}$. Произведение $Q_{пост} \cdot \frac{c_0 e^{3/2}}{N_A}$ равно $Q'_{пост}$ (см. стр. 315).

* Слагаемое $R \ln g_0$, связанное с электронным возбуждением, вводится дополнительно к уравнению (X, 32). Об электронном возбуждении см. уравнение (X, 41) на стр. 321.

Величины энтропии для некоторых одноатомных (полная) и двухатомных (поступательная составляющая) газов, вычисленные по уравнению (X, 33), приведены ниже; для сравнения приводятся величины, найденные из теплоемкостей:

	He	Ar	Hg	Cd	H_2	HCl
S^0_{298} [по уравнению (X, 33)]	30,11	36,96	41,77	41,8	28,09	36,67
S^0_{298} [из теплоемкостей]	29,2	36,4	41,3	41,3	—	—

Для вращательного движения двухатомных молекул имеем:

$$p_{вр} = \frac{Jh}{2\pi}; \qquad \varepsilon_{вр} = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I}; \qquad g_i = 2J + 1$$

где $p_{вр}$ — момент вращения; J — квантовое число вращения; $\varepsilon_{вр}$ — энергия вращения для уровня J; I — момент инерции; g_i — статистический вес этого уровня вращения.

Сумма состояний вращательного движения выражается уравнением:

$$Q_{вр} = \sum_J (2J+1) e^{-\frac{J(J+1)\rho}{T}} = 1 + 3e^{-2\rho/T} + 5e^{-6\rho/T} +$$

$$+ 7e^{-12\rho/T} + 9e^{-20\rho/T} + 11e^{-30\rho/T} + \ldots \quad (X, 35)$$

где

$$\rho = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$$

Непосредственное суммирование по уравнению (X, 35) заканчивается на достаточно малом члене.

При более высоких температурах с ростом $Q_{вр}$ возрастает число значащих членов уравнения (X, 35); в этих случаях можно суммирование заменить интегрированием бесконечного ряда:

$$Q_{вр} = \int_0^\infty (2J+1) e^{-J(J+1)\rho/T} dJ = \left[-\frac{T}{\rho} e^{-x\rho/T}\right]_0^\infty = \frac{T}{\rho} \quad (X, 36)$$

где $x = J(J+1)$.

Подставляем это значение $Q_{вр}$ в уравнение (X, 23):

$$S_{вр} = R \ln Q_{вр} + RT \left(\frac{\partial \ln Q_{вр}}{\partial T}\right)_p = R \ln T - R \ln \rho + R =$$

$$= R + R \ln \frac{8\pi^2 k}{h^2} + R \ln I + R \ln T - R \ln \sigma \quad (X, 37)$$

Появившийся в уравнении (X, 37) дополнительный член $R \ln \sigma$ всегда включается в выражение для $S_{вр}$; он обусловлен явлением взаимодействия вращения молекулы и спина ядра (см. стр. 321).

Складывая уравнения (X, 37) и (X, 33), получаем:

$$S_{пост}+S_{вр}=175{,}45+\frac{3}{2}R\ln M+R\ln I+\frac{7}{2}R\ln T-R\ln p+R\ln g_0-R\ln\sigma \quad (X, 38)$$

Для более сложных молекул необходимо найти средний момент инерции по трем главным осям вращения $\bar{I}=\sqrt[3]{I_1I_2I_3}$; соответствующее слагаемое в уравнении (X, 38) равно $+{}^3/_2R\ln\bar{I}$.

Полная энергия колебания с частотой ν и волновым числом $\omega=\nu/c$ равна:

$$\varepsilon'_{кол}=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\omega c$$

Статистический вес и сумма состояний колебательного движения равны

$$g_{кол}=1$$

и

$$Q_{кол}=\sum_{v=0,1,2,\ldots}e^{-\left(v+\frac{1}{2}\right)h\omega c/kT}=\Sigma e^{-\left(v+\frac{1}{2}\right)\Theta/T}$$

где v — квантовое число колебания; ω — волновое число колебания; c — скорость света; Θ — характеристическая величина колебания, равная $\frac{h\omega c}{k}$.

Энергию колебания можно отсчитывать от низшего колебательного уровня $\varepsilon_0=h\omega c/2$, тогда

$$\varepsilon_{кол}=\varepsilon'_{кол}-\frac{1}{2}h\omega c=vh\omega c$$

и

$$Q_{кол}=\Sigma e^{-v\Theta/T}=1+e^{-\Theta/T}+e^{-2\Theta/T}+e^{-3\Theta/T}+\ldots=\frac{1}{1-e^{-\Theta/T}} \quad (X, 39)$$

т. е. $Q_{кол}$ равна сумме бесконечной геометрической прогрессии.

При наличии нескольких частот собственных колебаний с характеристическими величинами Θ_1, Θ_2, ... $\Theta_к$ полная сумма состояний колебательного движения равна произведению выражения для отдельных колебаний:

$$Q_{кол}=Q_1Q_2\ldots Q_к=\prod_k\frac{1}{1-e^{-\Theta_к/T}} \quad (X, 40)$$

Ниже приводятся суммы $\Sigma S=S_{пост}+S_{вр}+S_{кол}$ для некоторых двухатомных газов при 298° К и полные величины энтропии $S_{терм}$, вычисленные из термических данных:

	O_2	HCl	HBr	CO	H_2
ΣS	49,03	44,62	47,48	47,3	31,22
$S_{терм}$	49,1	44,5	47,6	46,2	29,6

Совпадение ΣS и $S_{терм}$ хорошее во всех случаях, кроме CO и особенно H_2, где сказываются неучтенные ориентации молекул и эффект ядерного спина.

Сумма состояний электронного возбуждения определяется таким же путем:

$$Q_{эл}=\Sigma g_{эл}e^{-\left(\varepsilon_{эл}-\varepsilon^{\circ}_{эл}\right)/kT} \quad (X, 41)$$

где $g_{эл}$ — квантовый вес уровня электронного возбуждения. Так как величины $\varepsilon_{эл}-\varepsilon^{\circ}_{эл}$ велики, то экспоненциальные множители малы и лишь при $T>2000°$ К становятся заметными.

При обычных температурах сумма в уравнении (X, 41) сводится к первому члену с энергией $\varepsilon^{\circ}_{эл}$ и $Q_{эл}=g_0$. Для большого числа двухатомных газов $g_0=1$, для кислорода $g_0=3$. Соответствующая величина энтропии $S_{эл}=R\ln g_0$ включается в выражение энтропии поступательного движения [уравнение (X, 33)].

У двухатомных молекул некоторых веществ имеются орто- и пара-модификации, отличающиеся параллельным и антипараллельным расположением векторов ядерных спинов. Сочетание этих векторов с векторами вращения молекулы приводит по законам квантовой механики к выпадению части уровней вращения. Для двухатомных молекул, состоящих из одинаковых атомов, половина уровней вращения запрещается (при четном массовом числе атома выпадают нечетные уровни вращения и наоборот). Поэтому сумма состояний вращения при достаточном их числе должна быть разделена на два, а в энтропии вращения появляется член $-R\ln 2$. В более сложных молекулах указанные обстоятельства приводят к появлению энтропийного члена $-R\ln\sigma$, где $\sigma=3$ (аммиак); 12 (метан); ...число симметрии молекулы. Это слагаемое включается в суммарную величину энтропии вращения.

Наличие спина ядра с квантовым числом момента вращения s ядра увеличивает число микросостояний молекулы в любом ее энергетическом состояния в $\Pi(2s+1)$ раз [произведение $(2s+1)$ для всех ядер молекулы]. Энтропия молекулы увеличивается на соответствующее слагаемое, которое, однако, для расчетов изменения энтропии и химических равновесий не имеет значения, так как при любых перемещениях ядер и их сочетаниях в новые молекулы в процессе химической реакции это слагаемое не изменяется. В табличные, так называемые практические величины энтропии это слагаемое не включается.

В особом положении находится водород. Вследствие малой величины момента инерции молекулы водорода деление суммы состояний вращения на фактор симметрии невозможно и приходится рассчитывать величины $Q_{вр}$ и $S_{вр}$ для обеих модификаций водорода отдельно. Энтропия обычного водорода рассчитывается как

энтропия смеси двух веществ. Таким путем полностью объясняется расхождение между калориметрической и статистической величинами энтропии водорода.

§ 4. Расчет химических равновесий

Вычислив изложенным в предыдущем параграфе методом энтропии участников химической реакции, можно найти изобарный потенциал реакции и константу равновесия рассмотренными ранее способами, например по методу, изложенному в § 4 главы IX. Необходимое при этом расчете значение ΔH°_T берется из калориметрических данных или (в отдельных случаях) вычисляется по энергиям диссоциации участников реакции, найденным из спектральных данных.

Нередко при расчетах констант равновесия газовых реакций при высоких температурах используют термодинамическую функцию Φ', которая определяется соотношением:

$$\Phi' \equiv -\frac{G-U^\circ_0}{T} \qquad (X, 42)$$

и называется приведенным изобарным потенциалом или, короче, приведенным потенциалом. Эта функция близка к функции G/T, называемой функцией Планка.

Величины Φ' вычисляются из сумм состояний $Q'=Q'_{\text{пост}}Q_{\text{вн}}$ (см. стр. 318) по уравнению:

$$\Phi' = R\ln Q' \qquad (X, 43)$$

Используя таблицы значений $\Phi'=f(T)$ для участников реакции, нетрудно вычислить константу равновесия:

$$R\ln K_p = -\frac{\Delta G_0}{T} = \Delta\Phi' - \frac{\Delta U^\circ_0}{T} \qquad (X, 44)$$

где ΔU°_0 — изменение внутренней энергии для реакции при абсолютном нуле, равное алгебраической сумме энергий диссоциации участников реакции на атомы.

Для простейших молекул энергии диссоциации могут быть найдены из спектроскопических данных.

Значение ΔU°_0 может быть найдено во всех случаях из калориметрической величины ΔH°_{298} с использованием уравнения Кирхгоффа:

$$\Delta U^\circ_0 = \Delta H^\circ_0 = \Delta H^\circ_{298} - \Delta\left(H^\circ_{298} - U^\circ_0\right) \qquad (X, 45)$$

Расчет по уравнениям (X, 44) и (X, 45) сводится к нахождению ΔH°_{298} и к алгебраическому суммированию величин Φ' и $H^\circ_{298} - U^\circ_0)$ для отдельных участников реакции; все эти величины

для многих газов могут быть найдены в справочных таблицах *. Кроме того, надо знать теплоту реакции ΔH°_{298}.

Непосредственное использование конкретных выражений для сумм состояний Q' путем подстановки их в уравнения (X, 43) и (X, 44) приводит к следующему выражению для константы равновесия:

$$K_p = \prod_i \left(Q'_i\right)^{\nu_i} e^{-\Delta U^\circ_0/RT} \qquad (X, 46)$$

Для примера приведем уравнение типа (X, 46) для одной из простых реакций — диссоциации иодистого водорода:

$$2HI = H_2 + I_2$$

При подстановке в уравнение (X, 46) рассмотренных выше формул для $Q'=Q'_{\text{пост}}Q_{\text{вр}}Q_{\text{кол}}$ часть множителей сокращается в связи с тем, что для рассматриваемой реакции изменение числа молей равно нулю. Выражение для константы равновесия имеет вид:

$$K = \frac{g_{0,H_2}g_{0,I_2}}{g^2_{0,HI}}\left(\frac{M_{H_2}M_{I_2}}{M^2_{HI}}\right)^{3/2}\frac{\sigma^2_{HI}}{\sigma_{H_2}\sigma_{I_2}}\cdot\frac{I_{H_2}I_{I_2}}{I^2_{HI}}\times$$
$$\times\frac{\left[1-e^{-h\nu(HI)/kT}\right]^2}{\left[1-e^{-h\nu(I_2)/kT}\right]\left[1-e^{-h\nu(H_2)/kT}\right]}e^{-\Delta U^\circ_0/RT} \qquad (X, 47)$$

Величины, входящие в это выражение, имеют следующие значения:

	H_2	I_2	HI
g_0	1	1	1
σ	2	2	1
$I\cdot 10^{40}$, *г·см²*	0,467	742,0	4,309
$\nu\cdot 10^{-12}$, *сек⁻¹*	132,3	6,41	68,13

Подставив указанные значения, а также значения $\Delta U^\circ_0 = 2940$ *кал/моль* в выражение (X, 47) при $t=448°$ C ($T=721°$ K), получим $K_{721}=2{,}93\cdot 10^{-3}$. Отсюда степень диссоциации HI $\alpha=0{,}098$; опытное значение $\alpha=0{,}191$.

Громоздкие вычисления по уравнению (X, 47) упрощаются для реакций изотопного обмена, так как большое число параметров изотопных молекул одинаковы и сокращаются.

Рассмотрим реакцию:

$$H_2 + D_2 = 2HD$$

Величина ΔU°_0 для этой реакции определяется как разность энергии диссоциации молекул, отсчитанных от низших уровней

* См. в списке литературы (стр. 561).

колебания $^1/_2h\nu$, т. е. величин $\left(D_к - \frac{1}{2}h\nu_к\right)$, где $D_к$ — полная энергия диссоциации молекулы:

$$\Delta U_0^\circ = (D_{H_2} + D_{D_2} - 2D_{HD}) - \frac{1}{2} N_A h (\nu_{H_2} + \nu_{D_2} - 2\nu_{HD})$$

Имеется основание считать полные энергии диссоциации молекул H_2, D_2 и HD равными между собой. Собственные частоты колебаний молекул H_2, D_2 и HD равны $132{,}4 \cdot 10^{12}$; $93{,}71 \cdot 10^{12}$ и $114{,}8 \cdot 10^{12}$ соответственно. Подставив эти значения, получим:

$$\Delta U_0^\circ = 0{,}5 \cdot 6{,}024 \cdot 10^{23} \cdot 6{,}624 \cdot 10^{-27} (2 \cdot 114{,}8 - 132{,}4 - 93{,}71) \times$$
$$\times 10^{12} \cdot 2{,}390 \cdot 10^{-8} = 710 \text{ кал/моль}$$

Составляя выражение константы равновесия, как произведение сумм состояний аналогично уравнению (X, 47), получаем:

$$K = \left(\frac{M_{HD}^2}{M_{H_2}M_{D_2}}\right)^{3/2} \frac{\sigma_{H_2}\sigma_{D_2}}{\sigma_{HD}^2} \cdot \frac{I_{HD}^2}{I_{H_2}I_{D_2}} e^{-\Delta U_0^\circ/RT}$$

Моменты инерции молекул H_2, D_2 и HD равны соответственно $4{,}60 \cdot 10^{-41}$; $9{,}19 \cdot 10^{-41}$ и $6{,}13 \cdot 10^{-41}$. Факторы симметрии σ молекул H_2 и D_2 равны 2; значение σ для молекул HD равно единице.

Подставляя в приведенное выше выражение значения всех констант, вычисляем величину K при различных температурах (табл. X, 1).

Таблица X, 1

Константы равновесия реакции $H_2 + D_2 = 2HD$

T, °K	$K_{выч.}$	$K_{набл.}$	T, °K	$K_{выч.}$	$K_{набл.}$
83	2,20	2,24	298	3,27	3,28
195	2,88	2,95	670	3,78	3,78

Вычисленные статистическими методами из молекулярных параметров константы равновесия хорошо совпадают с опытными.

Константы равновесия реакций изотопного обмена могут, конечно, быть рассчитаны и через величины S_1°, вычисленные из тех же величин молекулярных параметров.

§ 5*. Термодинамика ядерных реакций

Ядерные реакции коренным образом отличаются от химических реакций, при которых атомные ядра остаются неизменными, а в процессе принимают участие лишь внешние электроны атомов *.

* Поэтому применяемый иногда термин «ядерная химия» — неправилен.

Тем не менее к ядерным превращениям могут быть приложены закономерности и уравнения химической термодинамики, так как термодинамика в своей основе не связана с определенными представлениями о структуре и свойствах отдельных частиц. Закономерности химической термодинамики поэтому приложимы к превращениям веществ, взаимодействующих в стехиометрических количествах, хотя бы эти превращения не имели химического характера.

Существенной особенностью ядерных реакций является измеримое изменение массы системы в процессе превращения, которому соответствует очень большое изменение энергии системы. Связь между изменением массы Δm и изменением энергии ΔU системы выражается уравнением Эйнштейна:

$$\Delta U = \Delta mc^2 \tag{X, 48}$$

где c — скорость света.

Изменение массы системы, очевидно, равно алгебраической сумме масс участников реакции:

$$\Delta m = \Sigma (\nu_i M_i) \tag{X, 49}$$

где ν_i — стехиометрические коэффициенты; M_i — атомные массы.

Если бы ядерная реакция протекала при температуре 0° K, то величина $\Delta U = \Delta U_0^\circ$ представляла бы собой теплоту реакции в этих условиях (при $V = \text{const}$). Поэтому уравнение (X, 48) дает возможность вычислить теплоту ядерной реакции при абсолютном нуле, если известно изменение Δm массы системы.

Исходя из величины ΔU_0°, можно выразить теплоту ядерного превращения при других условиях.

Считаем, что участники ядерной реакции являются одноатомными газами и теплоемкость C_v каждого из них поэтому равна $^3/_2R$. Тогда при температуре T получим:

$$\Delta U^\circ = \Delta U_0^\circ + \frac{3}{2} RT \Delta\nu$$

где $\Delta\nu$ — алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов ядерной реакции.

Так как для газовой реакции $\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta\nu RT$, то

$$\Delta H^\circ = \Delta U_0^\circ + \frac{3}{2} RT \Delta\nu + \Delta\nu RT = \Sigma (\nu_i M_i) c^2 + \frac{5}{2} RT \Delta\nu \tag{X, 50}$$

Найдем теперь выражения для изобарного потенциала ядерного превращения, используя уравнение (IX, 15):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \ln K_p$$

Энтропия одноатомного идеального газа выражается уравнением (X, 33):

$$S^\circ = -2{,}314 + \frac{3}{2} R \ln M + R \ln g + \frac{5}{2} R \ln T$$

Подставив выражения ΔH° из уравнения (X, 50) и S° из уравнения (X, 33) в уравнение (IX, 15), получим при давлении $P = 1$ *атм*:

$$\Delta G^\circ = -2{,}303RT\lg K_p = \Sigma(\nu_i M_i)c^2 + \frac{5}{2}RT\Delta\nu + 2{,}314T\Delta\nu - $$
$$-\frac{3}{2}RT(\Sigma\nu_i \ln M_i) - RT(\Sigma\nu_i \ln g_i) - \frac{5}{2}RT\ln T\Delta\nu \qquad (X, 51)$$

Выразим давления компонентов равновесной смеси (p_i) числами частиц в одном $см^3$ (z_i):

$$z_i = c_i N_A = \frac{p_i N_A}{RT}$$

Подставив в это выражение $N_A = 6{,}024 \cdot 10^{23}$ и $R = 82{,}05$ $см^3 \cdot атм$, получим:

$$\lg z_i = \lg p_i - \lg T + 21{,}866$$

Составляем по общему правилу уравнение для константы равновесия ядерной реакции, выражая концентрации компонентов через z_i:

$$K_z = \Pi\left(z_i^{\nu_i}\right)$$

Следовательно, по предыдущему:

$$\lg K_z = \lg\Pi\left(z_i^{\nu_i}\right) = \lg K_p - \Delta\nu\lg T + 21{,}866\,\Delta\nu$$

Заменим теперь в этом уравнении $\lg K_p$ величиной $\frac{\Delta G^\circ}{2{,}303RT}$ и подставим значение ΔG° из уравнения (X, 51):

$$\lg K_z = -\frac{\Sigma(\nu_i M_i)c^2}{2{,}303RT} + \frac{5}{2}\Delta\nu\lg T - \Delta\nu\lg T +$$
$$+\left(21{,}866 - \frac{5}{2\cdot 2{,}303} - \frac{2{,}314}{4{,}575}\right)\Delta\nu + \frac{3}{2}\Sigma(\nu_i\lg M_i) + \Sigma\nu_i\lg g_i \qquad (X, 52)$$

В первый член правой части подставляем $c = 2{,}998 \cdot 10^{10}$ *см/сек* и $R = 8{,}341 \cdot 10^7$ *эрг/моль · град* и объединяем числовые коэффициенты при $\Delta\nu$:

$$\lg K_z = -\frac{4{,}695\cdot 10^{12}\Sigma(\nu_i M_i)}{T} + \frac{3}{2}\Delta\nu\lg T +$$
$$+20{,}274\,\Delta\nu + \left[\frac{3}{2}\Sigma(\nu_i\lg M_i) + \Sigma(\nu_i\lg g_i)\right] \qquad (X, 53)$$

Уравнение (X, 53) может служить только для расчетов первого приближения. Уравнение состояния идеальных газов неприложимо к плазме, т. е. смеси ядер и элементарных частиц, так как в плазме имеют место не только высокие температуры, дающие возможности осуществляться ядерным реакциям, но и сильные взаимодействия частиц, вызывающие большие отклонения от идеальных законов.

Рассмотрим некоторые примеры расчета величины K_z.

1. Взаимодействие электрона и позитрона

$$e^- + e^+ = 2h\nu \qquad (I)$$

Здесь $\Delta\nu = 0 - 2 = -2$; $M_{e^-} = M_e^+ = 0{,}548 \cdot 10^{-3}$; $\Sigma\,\nu_i M_i = -1{,}096 \cdot 10^{-3}$; $g_{e^-} = g_{e^+} = 1$.

Подставив числовые значения величин в уравнение (X, 53), получим:

$$\lg K_z = \lg\frac{1}{z_{e^-} - z_{e^+}} = \frac{5{,}146\cdot 10^9}{T} - 3\lg T - 31{,}38 \qquad (X, 54)$$

В вакууме, в отсутствие других видов вещества $z_e^+ = z_e^- = K_z^{-1/2}$. При $T = 8 \cdot 10^7$, $z_{e^+} = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$, т. е. один позитрон (и один электрон) приходится на 40 000 $см^3$. При дальнейшем повышении T имеет место резкое возрастание числа электронов и позитронов, т. е. реакция (I) сдвигается в сторону образования пар $e^- + e^+$ при $T = 2 \cdot 10^8$; $z_e^+ = 1{,}9 \cdot 10^{15}$ $см^{-3}$.

Концентрация $z_{e^-}^0$ электронов (компенсированная положительными зарядами ядер) внутри звезд достигает большой величины (для звезд типа G и K величина $z_{e^-}^0 \approx 5{,}10^{21}$ $см^{-3}$). В этом случае концентрация z пар ($e^- + e^+$), возникающих из излучения, должна при равновесии удовлетворять закону действия масс:

$$K_z = \frac{1}{z_{e^+}\left(z_{e^+} + z_{e^-}^0\right)} \qquad (X, 55)$$

Вычислив K_z по уравнению (X, 54) для различных температур и используя величину $z_{e^-}^0$, находим z_{e^+} по уравнению (X, 55). Результаты расчета приведены в табл. X, 2.

Величина U_0° в табл. X, 2 — это энергия, сконцентрированная в массах электронов и позитронов, образовавшихся в 1 $см^3$ из излучения с поглощением соответствующей энергии. Таким образом, повышение температуры в известной области ($3 \div 5 \cdot 10^8$ градуса) затрудняется интенсивным образованием частиц, накапливающих энергию, связанную с массой и не вызывающую повышения температуры (см. последний столбец табл. X, 2).

Таблица X, 2

Равновесие электронов и позитронов

T, °K	K_z	z_e	U_0° *кал/см*^{3}
$8 \cdot 10^7$	$6{,}0 \cdot 10^{10}$	$1{,}2 \cdot 10^{-31}$	$4{,}5 \cdot 10^{-45}$
$9 \cdot 10^7$	$1{,}2 \cdot 10^{2}$	$1{,}4 \cdot 10^{-24}$	$9{,}3 \cdot 10^{-38}$
$1 \cdot 10^8$	$8{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}7 \cdot 10^{-18}$	$6{,}1 \cdot 10^{-32}$
$2 \cdot 10^8$	$9{,}1 \cdot 10^{-29}$	$1{,}8 \cdot 10^{8}$	$7{,}3 \cdot 10^{-6}$
$3 \cdot 10^8$	$5{,}0 \cdot 10^{-33}$	$1{,}0 \cdot 10^{17}$	$4{,}2 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^8$	$6{,}2 \cdot 10^{-45}$	$7{,}9 \cdot 10^{22}$	$3{,}5 \cdot 10^{9}$
$1 \cdot 10^9$	$1{,}7 \cdot 10^{-53}$	$2{,}7 \cdot 10^{26}$	$2{,}2 \cdot 10^{13}$

2. **Образование ядер гелия из протонов и электронов**

$$4H^+ + 2e^- = He^{2+} \qquad (II)$$

Здесь $\Delta\nu = -5$; $\Sigma\nu_i\mu_i = 4{,}0013 - 4\cdot 1{,}0072 - 2\cdot 0{,}548\cdot 10^{-3} = -0{,}0286$.

Из уравнения (X, 53) получаем:

$$\lg K_z = \lg \frac{z_{He^{2+}}}{z^4_{H^+} z^2_{e^-}} = -92{,}44 - 7{,}5\lg T + \frac{1{,}341\cdot 10^{11}}{T} \qquad (X, 56)$$

На самом деле, процесс, изображенный уравнением (II), осуществляется гораздо более сложными путями, через ряд промежуточных ступеней, например через «углерод-азотный цикл» (при $T = 2\cdot 10^7$).

$$C_6^{12} \xrightarrow{+H_1^1} N_7^{13} \xrightarrow{\;e^+\uparrow\;} C_6^{13} \xrightarrow{+H_1^1} N_7^{14} \xrightarrow{+H_1^1} O_8^{15} \xrightarrow{\;e^+\downarrow\;} N_7^{15} \xrightarrow{+H_1^1} C_6^{12} + He_2^4$$

или через цикл, включающий ядра бериллия и лития.

Однако равновесные отношения между H^+, e^- и He^{2+} можно найти термодинамическим путем, не учитывая стадии реального процесса.

Результаты расчета, проведенного по уравнению (X, 56), приводятся в табл. (X, 3).

Таблица X, 3

Равновесие реакции $4H^+ + 2e^- = He^{2+}$

T, °K	K_z	T, °K	K_z
$7\cdot 10^8$	$5\cdot 10^{31}$	$1\cdot 10^9$	$2{,}5\cdot 10^{-27}$
$8\cdot 10^8$	$2{,}5\cdot 10^7$	$5\cdot 10^9$	$3\cdot 10^{-137}$

Хотя концентрация He^{2+} в обычных звездах (при $T < 10^9$) значительна, но концентрация электронов гораздо больше и отношение $z_{He^{2+}}/z^2_{e^-}$ много меньше единицы. Но так как при $T < 10^9$ величина $K_z \geqslant 1$, то z_{H^+} должно быть ничтожно.

Наличие больших количеств протонов в звездах показывает, что реакция образования ядер гелия (II) находится далеко от равновесия.

ГЛАВА XI

ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

§ 1. Равновесие гетерогенных систем

В гетерогенных системах возможны, с одной стороны, переходы веществ из одной фазы в другую (агрегатные превращения, растворение твердых веществ, перераспределение растворенного вещества между двумя растворителями и др.), а с другой стороны, — химические реакции.

Равновесию гетерогенных систем отвечает равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах, а также минимальное значение одного из термодинамических потенциалов или максимальное значение энтропии всей системы при соответствующих условиях. Наиболее обычными условиями на практике являются постоянная температура и постоянное давление, поэтому мы будем оценивать равновесие гетерогенных систем по их изобарному потенциалу.

При изучении равновесия гетерогенных систем мы сталкиваемся с двумя принципиально различными случаями. Если в систему входит хотя бы одна фаза, состав которой изменяется в процессе приближения к равновесию, то для этой фазы может быть найдена константа равновесия, которая и определяет конечное равновесное состояние всей системы. Это имеет место, например, в случае системы, состоящей из индивидуальных веществ в конденсированном состоянии и газов.

Если же система состоит только из индивидуальных веществ в конденсированном состоянии, т. е. состав фаз в ходе реакции не изменяется, то понятие константы равновесия делается неприложимым, и реакция идет до полного исчезновения одного из исходных веществ. Примеры подобных реакций рассмотрены в главе IX (стр. 305).

Общие закономерности, которым подчиняются равновесные гетерогенные системы, состоящие из любого числа фаз и любого числа веществ, устанавливаются *правилом фаз*, которое было выведено Гиббсом (1876).

Прежде чем перейти к выводу самого правила фаз, необходимо дать точные определения понятий «фаза» и «компонент».

Фазой называется совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых во всех точках по

составу и по всем химическим и физическим свойствам (не зависящим от количества) и отграниченных от других частей некоторой видимой поверхностью (поверхностью раздела) *. Так, например, в системе, состоящей из воды и льда, все куски льда образуют одну фазу, а вода — другую фазу.

Поверхности раздела фаз образуются некоторым количеством молекул, расположенных на границе области, заполненной данной фазой. Молекулы, образующие поверхностный слой, находятся в особых условиях, вследствие чего поверхностный слой обладает свойствами (например, избыточной внутренней энергией), не присущими веществу, находящемуся в глубине фазы. Образования, составленные из небольшого числа молекул, не могут быть разделены на поверхностный слой и внутреннюю массу вещества, поэтому к образованиям с очень малым объемом понятие фаза неприложимо.

Мелкие образования, в которых, однако, можно выделить поверхностный слой, являются системами с очень развитой поверхностью, и свойства таких систем весьма зависят от свойств и размеров входящих в них поверхностей раздела. Эти системы изучаются в коллоидной химии.

Когда каждая фаза представляет собой совокупность образований достаточно крупных по объему, особенности свойств весьма тонких пограничных слоев между фазами не сказываются заметно на свойствах всей системы в целом, и пограничными явлениями можно пренебречь. В приводимом ниже (§ 2) выводе правила фаз свойства поверхностных слоев не учитываются.

Каждое вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне ее, называется *составляющим веществом* системы. Так, например, в водном растворе хлористого натрия составляющими веществами являются H_2O и $NaCl$; ионы Cl^- и Na^+ не могут быть причислены к составляющим веществам, хотя и существуют в растворах в виде самостоятельно перемещающихся, кинетически независимых частиц.

Количество каждого из составляющих веществ, входящих в систему, в которой отсутствуют химические реакции, не зависит от количества других веществ. Состав фаз равновесной системы в этом случае определяется концентрациями всех составляющих веществ. Если же в системе протекают химические реакции, то количества составляющих веществ, входящих в равновесную систему, зависят друг от друга, и состав фаз равновесной системы можно определить, зная концентрации лишь части составляющих веществ. Составляющие вещества, концентрации которых определяют состав фаз данной равновесной системы, называются *независимыми составляющими веществами* или *компонентами* системы. В качестве компонентов могут быть выбраны любые составляющие вещества.

* Данное определение фазы верно при условии, что внешние поля отсутствуют или их напряженность одинакова во всех точках системы. Это условие мы будем считать выполненным во всех дальнейших выводах.

Свойства системы определяются не тем, какие составляющие вещества выбраны в качестве компонентов, а их числом, т. е. *числом компонентов.*

Число компонентов или совпадает с числом составляющих веществ (при отсутствии химических реакций), или меньше его. Но и в последнем случае число компонентов — величина вполне определенная, зависящая от свойств системы.

Число компонентов равняется числу составляющих веществ системы минус число уравнений, связывающих концентрации этих веществ в равновесной системе*.

Возможно и другое определение, которое выражает ту же мысль, но другими словами: число компонентов есть наименьшее число составляющих веществ, достаточное для определения состава любой фазы системы.

Для пояснения рассмотрим несколько примеров подсчета числа компонентов в однофазных и многофазных системах.

Простейшей однофазной многокомпонентной системой является смесь газов, составленная, например, из гелия, водорода и аргона. В этой системе невозможны никакие химические реакции, а потому равновесная смесь осуществима при любых концентрациях каждого из составляющих веществ; следовательно, число компонентов, т. е. число независимых составляющих веществ, равно общему числу составляющих веществ.

Если система состоит из газообразных веществ, реагирующих друг с другом, например из водорода, иода и иодистого водорода

$$H_2\,(г) + I_2\,(г) = 2HI\,(г)$$

то при равновесии концентрации составляющих веществ подчиняются уравнению

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = K \qquad (XI, 1)$$

где K — константа равновесия, имеющая определенное значение при заданной температуре.

* В данном определении и в дальнейшем имеется в виду концентрация в молях на единицу объема или парциальное давление, которое в случае идеальных газов пропорционально концентрации, выраженной в молях на единицу объема.

В этом случае состав равновесной системы определится концентрациями только двух произвольно взятых веществ, тогда как концентрация третьего вещества будет иметь строго определенное значение. Иными словами, в системе имеется только два независимых составляющих вещества или два компонента.

Физический смысл найденного числа компонентов заключается в том, что, имея любые два из перечисленных трех веществ, можно получить равновесную систему с помощью химической реакции, которую можно проводить и в прямом и в обратном направлении.

Если три концентрации связаны двумя уравнениями, например

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = K \quad и \quad [H_2] = [I_2] \qquad (XI, Ia)$$

то число независимых концентраций уменьшается на два. Это значит, что при наличии двух уравнений в данной системе возможно лишь одно независимое составляющее вещество, или, что то же, система обладает свойствами однокомпонентной системы. Действительно, она может быть построена из одного иодистого водорода, который, распадаясь, будет давать одинаковые концентрации иода и водорода, так что при равновесии будут удовлетворены оба уравнения.

Рассмотрим теперь двухфазную систему, например систему, состоящую из твердого хлористого аммония и находящихся над ним газообразных аммиака и хлористого водорода. Хлористого аммония в газообразной фазе нет, так как, возгоняясь, он практически нацело разлагается по уравнению:

$$NH_4Cl\,(т) = HCl\,(г) + NH_3\,(г)$$

При равновесии концентрации веществ, образующих газообразную фазу, подчиняются уравнению

$$[NH_3][HCl] = K \qquad (XI,2)$$

а потому число компонентов равно $3 - 1 = 2$, т. е. для построения заданной двухфазной системы достаточно двух веществ, например NH_3 и HCl или NH_4Cl и HCl и т. д.

Если ввести второе условие $[NH_3]=[HCl]$, то число компонентов уменьшается до единицы ($3 - 2 = 1$). Действительно, система, удовлетворяющая обоим уравнениям, получается из одного твердого хлористого аммония: обе фазы системы (твердая фаза и пар) могут быть построены (составлены) из одного компонента NH_4Cl.

Система, состоящая из $CaCO_3$, CaO и CO_2, также является двухкомпонентной, так как в ней возможна реакция

$$CaCO_3\,(т) = CaO\,(т) + CO_2\,(г)$$

При равновесии имеет место условие

$$[CO_2] = K \qquad (XI,3)$$

вследствие которого число компонентов сокращается до двух. Система может быть построена, например, из CaO и CO_2 или $CaCO_3$ и CaO и т. д. Но данная система резко отличается от предыдущей в том отношении, что она не может обладать свойствами однокомпонентной системы, если количество молей CaO окажется равным количеству молей CO_2. Дело в том, что равенство количеств двух составляющих веществ в гетерогенной системе еще не означает равенства их концентраций в какой-либо из фаз, и, следовательно, нет оснований для составления второго уравнения, характеризующего состав газообразной фазы.

§ 2. Правило фаз

Во всех фазах равновесной гетерогенной системы температура и давление одинаковы и химические потенциалы каждого из компонентов равны (см. стр. 329). Составим уравнения, выражающие эти условия равновесия для наиболее общего случая, когда гетерогенная система состоит из фаз, в каждую из которых входят все компоненты без исключения.

Обозначая нижними индексами компоненты системы, а верхними — фазы, можно для равновесия при наличии n компонентов и k фаз записать следующие равенства:

$$\left.\begin{aligned} T^{I} = T^{II} = T^{III} = \ldots = T^{k} \\ p^{I} = p^{II} = p^{III} = \ldots = p^{k} \end{aligned}\right\} \qquad (XI,4)$$

и

$$\left.\begin{aligned} \mu_1^{I} = \mu_1^{II} = \mu_1^{III} = \ldots = \mu_1^{k} \\ \mu_2^{I} = \mu_2^{II} = \mu_2^{III} = \ldots = \mu_2^{k} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mu_n^{I} = \mu_n^{II} = \mu_n^{III} = \ldots = \mu_n^{k} \end{aligned}\right\} \qquad (XI,5)$$

Ряды равенств (XI, 4) представляют собой ряды тождеств, поскольку давление и температура являются независимыми переменными, определяющими состояние системы.

Ряды равенств (XI, 5) не представляют собой рядов тождеств, так как химический потенциал одного и того же компонента в различных фазах описывается различными функциями концентраций, температуры и давления. На их основании можно составлять независимые уравнения.

Необходимо учитывать, что в реальных системах химический потенциал каждого компонента зависит от характера взаимодействия рассматриваемого вещества со всеми остальными веществами, входящими в состав той же фазы (см. стр. 160).

Иными словами, химический потенциал является функцией не только температуры и давления, но и концентраций всех веществ, образующих изучаемую фазу.

Вид этой функции в общем случае неизвестен, но, учитывая разнообразие свойств реальных веществ, можно утверждать, что при переходе от одной фазы к другой вид функции, выражающей зависимость химического потенциала какого-либо компонента от состава, температуры и давления, изменяется, и каждое из равенств $\mu_1^{I}=\mu_1^{II}$; $\mu_1^{II}=\mu_1^{III}$ и т. д. является независимым уравнением.

Нижеследующие расчеты основаны на том, что имеется принципиальная возможность построения подобных уравнений на основе равенств (XI, 5). Изучая общие свойства систем подобных уравнений, можно найти некоторые общие закономерности, которым подчиняются равновесные системы, состоящие из любого числа компонентов.

Подсчитаем число уравнений, образующих систему независимых уравнений, составленных на основании рядов равенств (XI, 5), и число независимых переменных, охватываемых этими уравнениями.

Каждая строка системы равенств (XI, 5) позволяет составить $(k-1)$ независимых уравнений. Всякое другое уравнение, отражающее равенство двух химических потенциалов, входящих в эту строку, может быть получено комбинацией уже имеющихся $(k-1)$ уравнений, а потому не будет независимым уравнением. Число строк в системе равенств равно n, а потому общее число независимых уравнений равно:

$$n(k-1) \quad \text{(XI, 6)}$$

Независимыми переменными, входящими в данную систему уравнений, являются температура, давление и концентрации компонентов. В каждой фазе имеется n компонентов, но, задавшись произвольными значениями температуры и давления, мы уже не можем выбирать произвольно концентрации всех без исключения компонентов; концентрация одного из компонентов должна принимать строго определенное значение. Рассмотрим, например, смесь нескольких, не реагирующих между собой газов. При заданной температуре и заданном общем давлении можно произвольно, разумеется, в пределах общего заданного давления, выбирать концентрации всех газов, кроме одного. Концентрация последнего газа должна в точности соответствовать парциальному давлению, равному разности между общим давлением и суммой остальных парциальных давлений.

В случае жидких систем точно так же концентрации всех компонентов, кроме последнего, можно выбирать произвольно, концентрация же последнего компонента определяется однозначно.

Таким образом, число независимых концентраций в каждой фазе равно $(n-1)$, а общее число независимых концентраций во всех k фазах составляет $k(n-1)$. Кроме найденного числа концентраций, независимыми переменными являются давление и температура, откуда общее число независимых переменных, охватываемых системой уравнений, полученных из равенств (XI, 5), равно:

$$k(n-1)+2 \quad \text{(XI, 7)}$$

Если число независимых переменных равно числу уравнений, их связывающих, т. е.

$$n(k-1)=k(n-1)+2$$

то каждое независимое переменное принимает некоторое строго определенное значение и вся система может существовать только при этом единственно возможном сочетании значений температуры, давления и концентраций компонентов во всех фазах.

Если же число уравнений меньше числа независимых переменных, то разность, обозначаемая буквой f

$$f=k(n-1)+2-n(k-1) \quad \text{(XI, 8)}$$

представляет собой число переменных, которым можно придавать произвольные значения при имеющемся числе уравнений, а следовательно, и при данном числе фаз, поскольку число уравнений определяется числом фаз.

Величина f называется *числом термодинамических степеней свободы системы* или, сокращенно, *числом степеней свободы*.

Термин «число степеней свободы системы» часто заменяют кратким термином *«вариантность»* системы. Так, системы, число степеней свободы которых равно единице, называют *моновариантными* (*одновариантными*); системы с двумя степенями свободы — *бивариантными* (*двухвариантными*) и т. д. Если число степеней свободы равно нулю, то систему называют *нонвариантной*.

Уравнение (XI, 8) после преобразования принимает вид:

$$f+k=n+2 \quad \text{(XI, 9)}$$

Это и есть *уравнение Гиббса*, опубликованное им в 1876 г. и выражающее *правило фаз*, которое может быть сформулировано следующим образом: число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только давление и температура, равно числу компонентов системы плюс два, минус число фаз.

Если условия существования системы определяются, кроме давления и температуры, еще каким-либо переменным фактором интенсивности, например электрическим потенциалом, то число независимых переменных возрастает на единицу и уравнение Гиббса принимает вид:

$$f+k=n+3 \quad \text{(XI, 10)}$$

Если же, наоборот, некоторые из параметров состояния системы поддерживаются постоянными, то число независимых переменных уменьшается. Так, при $T=\text{const}$ имеем $f+k=n+1$, а при $T=\text{const}$ и $p=\text{const}$ уравнение (XI, 9) принимает вид: $f+k=n$.

Поскольку число степеней свободы может быть равно или нулю или целому положительному числу, постольку число фаз равновесной системы можно выразить одной из следующих формул в зависимости от выбранных условий: $k\leqslant n$; $k\leqslant n+1$; $k\leqslant n+2$ и т. д.

Уравнение Гиббса выведено при условии, что каждое из составляющих веществ может беспрепятственно переходить из одной фазы в другую. Поэтому оно неприложимо, например, к системам, состоящим из двух или большего числа растворов, разделенных полупроницаемыми перегородками.

ГЛАВА XII

ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

§ 1. Общая характеристика одиокомпоиеитных систем

В однокомпонентных системах отдельные фазы представляют собой одно и то же вещество в различных агрегатных состояниях. Если вещество может давать различные кристаллические модификации, то каждая из модификаций является особой фазой. Так, вода образует шесть различных модификаций льда, сера кристаллизуется в формах ромбической и моноклинической и т. д. Каждая из перечисленных модификаций является устойчивой в определенных интервалах температуры и давления.

Максимальное число фаз, возможное в равновесной однокомпонентной системе, можно найти с помощью правила фаз. Так как по правилу фаз $k\leqslant n+2$, а $n=1$, то $k\leqslant 3$, т. е. k может равняться 1, 2, 3.

Таким образом, ни одно индивидуальное вещество не может образовать равновесную систему, состоящую более чем из трех фаз. Как будет показано ниже, этот вывод полностью подтверждается опытом.

В общем случае, как было указано выше (стр. 334), нам неизвестен вид уравнений состояния различных фаз как многокомпонентных, так и однокомпонентных систем. Исключением являются лишь уравнение Клапейрона — Менделеева, применимое, когда компоненты газообразной фазы подчиняются законам идеальных газов, и ряд более или менее удачно подобранных, но довольно сложных уравнений, описывающих состояние реальных газов и реальных индивидуальных жидкостей. Поэтому единственной возможностью найти зависимость между значениями переменных, определяющих состояние системы, остается метод непосредственных измерений температуры, давления и концентраций или объемов компонентов равновесных систем. Полученные данные используются для построения *диаграмм состояния*, которые представляют собой графическое выражение искомых закономерностей.

§ 2. Плоская диаграмма состояния

В случае однокомпонентной системы в уравнения состояния входят три переменные: например температура T, давление p и концентрация c; или T, p и мольный объем V. Любые две из них

можно рассматривать как независимые переменные, а третью как их функцию. В большинстве случаев в качестве независимых переменных принимают температуру и давление. Откладывая значения этих двух переменных по двум осям прямоугольной системы координат, получаем *двумерную* (*плоскую*) *диаграмму* (рис. XII, 1), каждая точка на плоскости которой выражает условия (представляет сочетание температуры и давления), при которых находится система. Это позволяет разбить всю плоскую диаграмму на несколько областей, каждая из которых охватывает все возможные сочетания T и p, отвечающие равновесному существованию определенной фазы. Так, на рис. XII, 1 область Г отвечает условиям равновесного существования газообразной фазы, область Ж — жидкой фазы и область Тв — твердой фазы. Точки, отражающие состояние и условия существования системы, называются *фигуративными точками.*

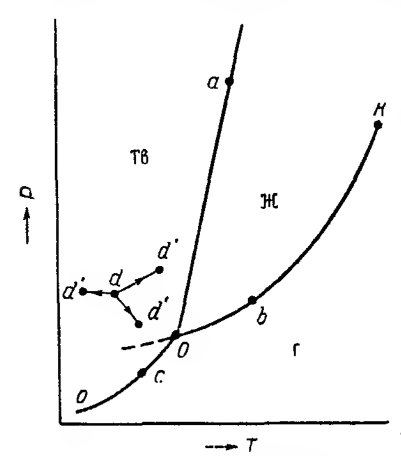


Рис. XII, 1. Плоская диаграмма состояния однокомпонентной системы в осях давление — температура.

Пограничные линии OK, Oa, Oo принадлежат обеим соприкасающимся областям, и каждая точка на этих линиях может отвечать как совместному существованию обеих фаз, так и наличию только одной из фаз. Необходимо помнить, что всякий фазовый переход при постоянных T и p сопровождается изменением энтальпии системы, а потому, например, в точке a жидкость и кристаллы сосуществуют лишь в том случае, если энтальпия системы выше энтальпии твердого состояния, но ниже энтальпии жидкого состояния, иными словами, когда фазовый переход еще не завершен. Если переход еще не начинался или уже завершен, то система представляет собою только одну фазу.

Совершенно по той же причине в точке O, где сходятся все три пограничные линии, возможно равновесное сосуществование как одновременно всех трех фаз, так и сосуществование любых двух фаз и наличие только одной из фаз.

Таким образом, плоская диаграмма состояния однокомпонентной системы позволяет определить возможное число и характер фаз при выбранных условиях. Но плоская диаграмма никак не отражает объем системы, а следовательно, и изменения объемов при переходе от одной фазы к другой. Эти изменения могут быть очень значительными, например при переходе жидкости или кристаллов в пар. Так, при 0° С $v_{\text{пар}}/v_{\text{вода}} = 200\,000$.

§ 3. Объемная диаграмма состояния

Чтобы изобразить графически соотношения между значениями T, p, V, необходимо использовать систему координат из трех взаимно перпендикулярных осей, каждая из которых отвечает значениям одной переменной. Любое состояние однокомпонентной системы, отвечающее той или иной совокупности величин T, p, V, изображается в такой системе координат одной точкой. Совокупность таких экспериментально полученных точек дает диаграмму, состоящую из нескольких более или менее сложных поверхностей, расположенных определенным образом в пространстве. Точки, не лежащие на этих поверхностях, не имеют физического смысла. Действительно, всякая фаза, будь то газ, жидкость или кристаллы, при заданных давлении и температуре имеет строго определенный объем, т. е. каждому сочетанию значений T и p отвечает единственно возможное значение V для данной фазы. Подобные *объемные диаграммы,* позволяющие проследить за изменением всех переменных, входящих в уравнение состояния, будем называть *полными диаграммами состояния.* При переходе от одной фазы к другой мольный объем изменяется скачкообразно, поэтому в объемной диаграмме поверхность, отвечающая каждой новой фазе, сдвинута относительно других поверхностей.

Как уже было сказано, точки, лежащие вне поверхностей объемной диаграммы, не имеют физического смысла, но исключением являются точки на поверхностях, соединяющих границы двух фазовых поверхностей. В этих случаях фигуративная точка описывает средний мольный объем вещества во всей системе. Каждой же фазе отвечает особая фигуративная точка, и общее состояние системы описывается совокупностью нескольких фигуративных точек отдельных фаз.

В качестве примера объемной диаграммы на рис. XII, 2 представлена схема диаграммы состояния двуокиси углерода *. Она образована поверхностью Тв, отвечающей твердой фазе, и поверхностями Ж и Г, отвечающими жидкой и газообразной фазам. Поверхности Ж и Г при температурах выше критической непрерывно переходят одна в другую.

Прямые линии, соединяющие фигуративные точки двух различных фаз, находящихся при одинаковых температуре и давлении, образуют поверхности Тв+Ж, Тв+Г и Ж+Г. Фазы, отвечающие точкам, соединенным этими линиями, например точкам a' и a''; b' и b''; c' и c'', находятся в равновесии. Если система состоит из этих двух фаз, то фигуративная точка всей системы в целом, например b''', лежит на прямой между точками b' и b''.

* Масштаб на схеме не соблюдается.

На всех перечисленных поверхностях нанесены изотермы, которые представляют собою сечение этих поверхностей рядом плоскостей, перпендикулярных оси температур. Одинаковым цифрам (1, 2...) отвечает одна и та же изотерма. Критической температуре отвечает изотерма 3; *K* — критическая точка.

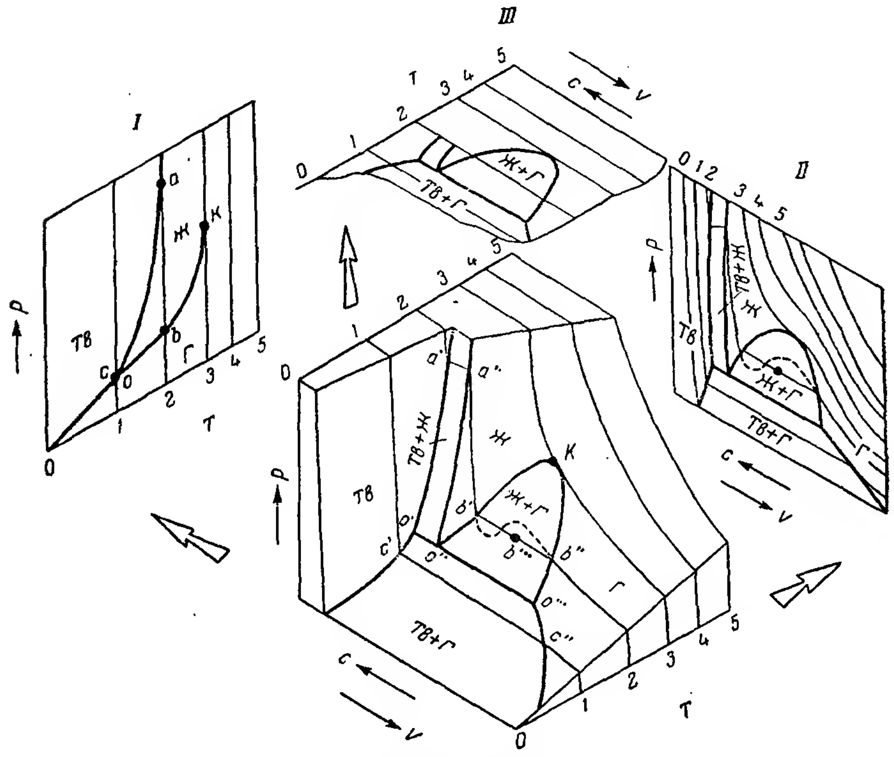


Рис. XII, 2. Схема объемной диаграммы CO_2 и ее проекции на плоскости $p-T$, $p-V$ и $V-T$.

В повседневной работе полными диаграммами состояния обычно не пользуются, так как они громоздки и неудобны в обращении, а их изготовление весьма трудоемко. Всех этих недостатков лишены проекции полной диаграммы на одну из плоскостей, проходящих через оси координат. Плоские проекции могут быть выполнены очень точно, и работать с ними удобно. На рис. XII, 2 показаны плоские проекции диаграммы состояния CO_2. Все три проекции в принципе равноценны, однако наиболее употребительными параметрами, определяющими условия существования системы, являются *T* и *p*, так как они хорошо поддаются измерению и регулированию. По этой причине чаще всего поль-

зуются проекциями именно на плоскость *T—p*. Приведенный выше рис. XII, 1 представляет собой проекцию полной диаграммы на плоскость *T—p*. Подобные плоские проекции сохраняют наиболее существенные стороны полной объемной диаграммы, а именно: 1) две оси, позволяющие откладывать произвольные значения двух переменных, которые можем считать независимыми переменными; 2) проекции границ областей существования каждой из фаз, которые может образовать изучаемое вещество.

В соответствии с правилом фаз число степеней свободы однофазной однокомпонентной системы равно

$$f = n + 2 - k = 1 + 2 - 1 = 2$$

т. е. такая система является бивариантной. Действительно, при наличии одной фазы можно произвольно, разумеется в известных пределах (не переходя границ соответствующей области), менять давление и температуру, не изменяя числа фаз. Подобные произвольные изменения условий графически могут быть представлены смещением фигуративной точки, например точки *d* (рис. XII, 1), на некоторое расстояние в любом направлении, скажем в одну из точек *d′*.

Точка *a*, лежащая на кривой *aO* (рис. XII, 1), разделяющей области существования твердой и жидкой фаз, представляет собой совмещение проекции фигуративных точек *a′* и *a″* полной диаграммы состояния, первая из которых отвечает твердому состоянию, а вторая — жидкому, а также всех промежуточных точек, лежащих на прямой *a′a″*. Точка *a*, таким образом, отвечает условиям, при которых твердая и жидкая фазы находятся в равновесии, и является фигуративной точкой системы. Кривая *aO* является совокупностью подобных точек. Аналогично кривая *Oo* отвечает равновесному сосуществованию твердой и газообразной фаз, а кривая *OK* — жидкой и газообразной фаз.

Двухфазная однокомпонентная система является моновариантной:

$$f = n + 2 - k = 1 + 2 - 2 = 1$$

Следовательно, если мы захотим изменить условия существования системы, сохраняя равновесие между двумя фазами, например жидкостью и паром (точка *b* на рис. XII, 1), то мы можем произвольно изменить лишь один параметр состояния, например температуру. Давление же при этом следует изменить на вполне определенную величину так, чтобы фигуративная точка системы *b* смещалась строго по кривой *OK*.

Фигуративная точка *O* в данной проекции представляет собою совмещение проекций трех точек полной диаграммы — *o′*, *o″*, и *o‴*, отвечающих твердой, жидкой и газообразной фазам, которые могут находиться в равновесии при данных температуре и

давлении, а также всех промежуточных точек. Эту точку называют *тройной точкой*.

Любое изменение температуры или давления выводит фигуративную точку всей системы из положения O, и она попадает в области, где возможно равновесное сосуществование лишь двух фаз или где система однофазна. Таким образом, равновесное сосуществование трех фаз возможно лишь при единственном сочетании значений температуры и давления, иными словами, число степеней свободы равно нулю, или система нонвариантна, что совпадает с теоретическим расчетом:

$$f = n + 2 - k = 1 + 2 - 3 = 0$$

Следует подчеркнуть, что точкам, лежащим на кривых OK, Oa и Oo, не обязательно отвечают две фазы. Точка b может быть проекцией только одной точки b' или b''. Тогда она представляет собой крайнюю точку одной из областей равновесного существования однофазной системы и обладает двумя степенями свободы. Поскольку такая точка лежит на границе области, температура и давление соответствующей фазы могут изменяться хотя и произвольно, но *только в глубь соответствующей области*.

Наклон кривых Oo, Oa и OK на плоской диаграмме состояния определяется знаком и величиной производной dp/dT, выражаемой уравнением (IV, 56): $dp/dT = \lambda/T(V_2 - V_1)$. Знак этой производной определяется знаками теплоты процесса перехода λ и разности мольных объемов фаз $(V_2 - V_1)$. При плавлении, кипении и возгонке теплота системой поглощается, т. е. $\lambda > 0$. Мольный объем газообразной фазы всегда больше мольных объемов равновесных твердой или жидкой фазы $(V_2 > V_1)$; в этих случаях $dp/dT > 0$, т. е. кривая Oo возгонки и кривая OK кипения всегда наклонены вправо. Обычно процессы плавления также сопровождаются увеличением мольного объема и кривая Oa плавления почти у всех веществ наклонена также вправо. Таким образом, диаграмма, представленная на рис. XII, 1, является типичной для самых различных веществ.

В случае воды, висмута, чугуна и галлия мольный объем жидкой фазы меньше мольного объема твердой фазы, и величина $(V_2 - V_1)$ оказывается отрицательной. Следовательно, отрицательна и производная dp/dT. Графически это соответствует наклону кривой плавления влево.

Полезно отметить, что вблизи тройной точки кривая возгонки всегда обладает более крутым подъемом, чем кривая кипения, так как теплота возгонки больше теплоты кипения.

Если мольные объемы жидкой и кристаллической фаз одинаковы $(V_2 - V_1 = 0)$, то $dp/dT = \infty$, т. е. кривая плавления представляет собою вертикальную прямую. Это значит, что температура плавления не зависит от давления. В реальных системах подобное

постоянство температуры плавления не может соблюдаться со всей строгостью в большом интервале давлений, так как сжимаемости жидкости и кристаллов не обязательно одинаковы, и линии плавления несколько искривлены.

Переход охлаждаемой жидкости в кристаллическое состояние не всегда начинается точно при температуре замерзания. Если жидкость не содержит хотя бы мельчайших твердых частиц, которые могут служить центрами кристаллизации, то имеет место переохлаждение, и выделение кристаллов начинается при более низкой температуре. Процесс кристаллизации сопровождается выделением теплоты, вследствие чего температура системы вновь повышается и достигает равновесной температуры замерзания, при которой и протекает весь остальной процесс кристаллизации.

Давление пара над переохлажденной жидкостью больше давления пара над кристаллами (соответствующая кривая, являющаяся продолжением кривой KO, лежит выше кривой возгонки Oo). Это указывает на то, что переохлажденная жидкость термодинамически неустойчива по отношению к кристаллической фазе, находящейся при той же температуре.

Если при охлаждении жидкости ее вязкость сильно возрастает, то кристаллизация может быть настолько затруднена, что кристаллы вообще не образуются, и жидкая фаза приобретает очень вязкую консистенцию и, наконец, застекловывается, образуя, таким образом, практически устойчивую, но термодинамически неустойчивую систему.

Так, например, глицерин, обладающий вблизи температуры кристаллизации (17° С) довольно вязкой сиропообразной консистенцией, обычно сохраняет при температурах даже значительно ниже 17° С практически вполне устойчивое жидкое состояние, хотя термодинамически оно неустойчиво.

§ 4. Диаграмма состояния воды

На рис. XII, 3 представлена диаграмма состояния воды до давления 10 000 *атм*.

Наклон кривой плавления влево наблюдается лишь при сравнительно низких давлениях. При давлении около 2200 *атм* вода начинает кристаллизоваться с образованием иной модификации льда (лед III), плотность которой больше плотности жидкой воды. В этом случае кривая плавления уже наклонена вправо. Всего вода может давать шесть различных модификаций льда.

На диаграмме ясно видно, что кривые плавления или перехода одной кристаллической фазы в другую наклонены вправо, если превращение, связанное с поглощением теплоты, сопровождается увеличением объема; если такие превращения сопровождаются уменьшением объема, то кривые перехода наклонены влево.

В интервале температур, охватываемом диаграммой рис. XII, 3, давление насыщенных паров, находящихся в равновесии с водой или со льдом, лежит в пределах от долей миллиметра до 100 *мм*

рт. ст. Мольные объемы паров при этих условиях превышают мольные объемы кристаллической и жидкой фаз в десятки и сотни тысяч раз. Столь малые и столь большие величины невозможно нанести на диаграмму с соблюдением масштаба. Поэтому область паров на рис. XII, 3 не показана.

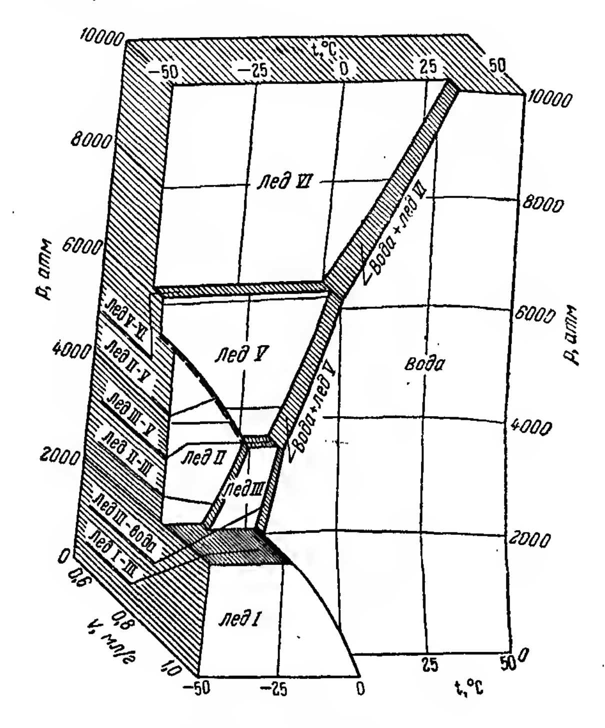


Рис. XII, 3. Объемная диаграмма состояния воды.

Участок диаграммы состояния, охватывающий испарение и возгонку воды, схематически изображен на рис. XII, 4. Тройная точка равновесного сосуществования паров, жидкости и льда лежит при давлении 4,579 *мм рт. ст.* и при температуре 0,0076° С *.

§ 5. Диаграмма состояния серы

Кристаллическая сера может существовать в двух модификациях — ромбической и моноклинической. Поэтому сера образует

* Необходимо помнить, что 0° С есть температура таяния льда, находящегося под атмосферным давлением. Так как кривая равновесного сосуществования льда и воды наклонена влево, то температура перехода в тройной точке (при давлении насыщенных паров воды, равным 4,579 *мм рт. ст.*) выше 0° С.

четыре фазы — две кристаллические, жидкую и пар. Диаграмма состояния серы схематически показана на рис. XII, 5.

Сплошные линии делят диаграмму на четыре области, отвечающие условиям равновесного состояния пара, жидкости и двух кристаллических модификаций. Сами линии отвечают условиям, при которых возможно равновесное сосуществование двух соответствующих фаз. В точках *A*, *B* и *C* в термодинамическом равновесии находятся три фазы. Кроме того, существует еще одна тройная точка *O*, в которой могут сосуществовать перегретая ромбическая сера, переохлажденная жидкая сера и пар, пересыщенный относительно пара, равновесного с моноклинической серой.

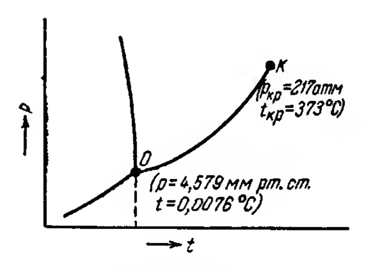


Рис. XII, 4. Плоская диаграмма состояния воды.

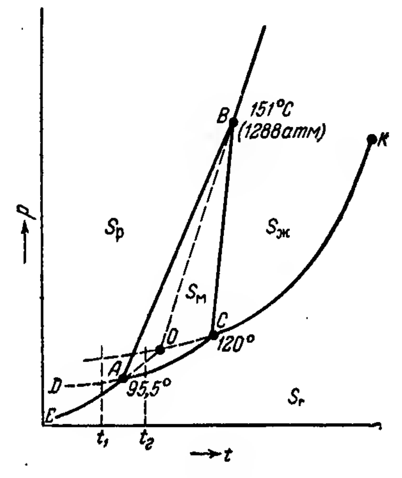


Рис. XII, 5. Диаграмма состояния серы.

Химические потенциалы трех фаз при температуре и давлении, отвечающих точке О, одинаковы. Благодаря этому три термодинамически неравновесные фазы могут образовать *метастабильную* систему, т. е. систему, находящуюся в состоянии относительной устойчивости. Метастабильность заключается в том, что ни одна из трех фаз не стремится перейти в другую, однако при длительной выдержке или при внесении кристаллов моноклинической серы все три фазы переходят в моноклиническую серу, которая является единственной термодинамически устойчивой фазой при условиях, отвечающих точке *O*.

Метастабильные тройные точки могут давать только те вещества, которые образуют несколько кристаллических модификаций. Точно так же метастабильными являются двойные равновесия, которым соответствуют кривые *OA*, *OB* и *OC*.

Если одна кристаллическая модификация при повышении температуры должна перейти в другую, то возможен некоторый перегрев выше температуры устойчивого равновесия. Это объясняется тем, что переход из одной кристаллической модификации

непосредственно в другую не может совершаться столь же легко, как плавление. Перегретая модификация должна быть выдержана некоторое время при достигнутой температуре для того, чтобы произошла перестройка кристаллической решетки. Если же кристаллы достигли температуры плавления, то перегрев невозможен, так как всякое дальнейшее подведение теплоты приводит к немедленному разрушению решетки.

С подобными зависимостями мы и встречаемся в случае серы. Если ромбическую серу нагревать достаточно быстро, то она не успевает перейти в серу моноклиническую. Вместе с тем кристаллическая решетка серы ромбической не может выдерживать неограниченного перегрева. При температурах, отвечающих кривой *OB*, кристаллы распадаются с образованием жидкой фазы, которая в данных условиях тоже неустойчива относительно серы моноклинической. В свою очередь кривые *OA* и *OC* представляют собой соответственно кривую возгонки перегретой ромбической серы и кривую кипения переохлажденной жидкой серы.

§ 6. Энантиотропия и монотропия

Химические потенциалы серы ромбической и серы моноклинической могут быть выражены через химические потенциалы равновесных с ними паров

$$\mu_{S_р} = \mu^\circ + RT \ln p_{S_р} \quad \text{и} \quad \mu_{S_м} = \mu^\circ + RT \ln p_{S_м}$$

μ° в обеих формулах имеет одно и то же значение, поскольку температура сопоставляемых модификаций одинакова. Следовательно, химический потенциал будет больше у той модификации серы, давление насыщенных паров которой выше.

Кривая давления пара серы ромбической *EAO* и кривая давления пара серы моноклинической *DAC* (рис. XII, 5) пересекаются в точке *A*, соответствующей температуре 95,5° C и лежащей ниже кривой давления пара жидкости *KCO*. При температурах ниже 95,5° C давление пара серы моноклинической выше давления пара серы ромбической. Поэтому при температуре, например, t_1 возможен самопроизвольный переход $S_м \rightarrow S_р$. При температурах выше 95,5° C, например t_2, давление пара выше у серы ромбической, и превращение должно идти в обратном направлении: $S_р \rightarrow S_м$. Такого типа взаимные превращения двух кристаллических модификаций, которые могут протекать самопроизвольно и в прямом и в обратном направлении в зависимости от условий, называются *энантиотропными превращениями*.

Если исходить из жидкой серы, переохлажденной до температуры t_1 или t_2, то в первую очередь обычно выкристаллизовывается менее устойчивая модификация, которая уже после доста-

точной выдержки при той же температуре переходит в более устойчивую модификацию. Эта зависимость представляет собой иллюстрацию *правила Оствальда*, согласно которому в случае возможности ряда фазовых переходов от менее устойчивого состояния ко все более устойчивым обычно образуется ближайшая более устойчивая модификация, а не самая устойчивая.

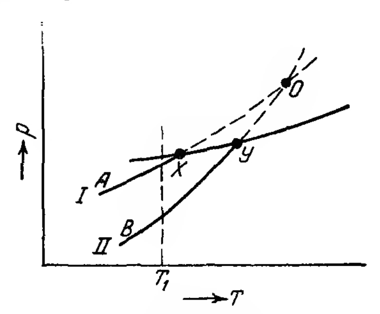


Рис. XII, 6. Диаграмма состояния бензофенона.

Бывают случаи, когда кривые давления паров двух кристаллических модификаций, например бензофенона, должны пересечься выше кривой давления пара над жидкой фазой (рис. XII, 6). Поскольку кристаллы нельзя перегреть выше их точки плавления, обе модификации плавятся соответственно в точках *X* и *Y*. Диаграмма показывает, что давление пара модификации I во всей области существования кристаллов выше давления пара модификации II,

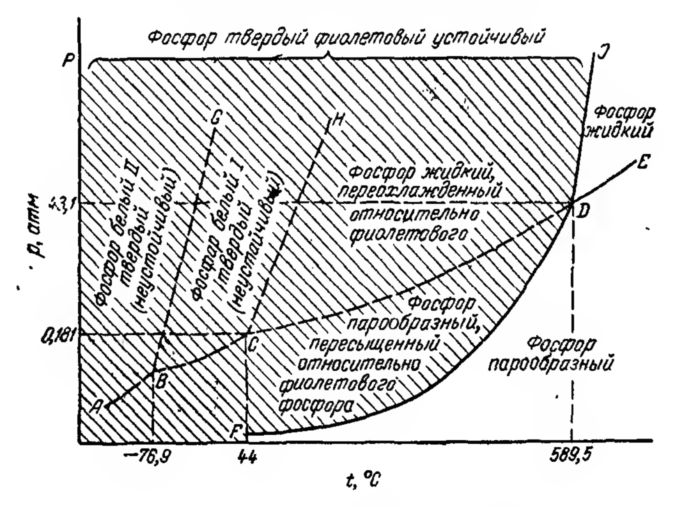


Рис. XII, 7. Диаграмма состояния фосфора.

а следовательно, самопроизвольные превращения возможны лишь в направлении I → II, например, после того, как из жидкой фазы, переохлажденной до температуры T_1, выделится модификация I.

Точка пересечения *O* не может быть получена экспериментально. Она находится графически путем продолжения опытных кривых

AX и BY. **Взаимные превращения кристаллических фаз, которые могут протекать самопроизвольно лишь в одном направлении, называются** *монотропными.*

Другим примером диаграммы, описывающей реальную монотропную систему, может служить диаграмма состояния фосфора, схема которой представлена на рис. XII, 7.

Кривые давления паров неустойчивых фаз обозначены на диаграмме пунктиром. Точка D соответствует устойчивому сосуществованию жидкого фосфора, твердого фиолетового фосфора и парообразного фосфора. Точки B и C соответствуют неустойчивому сосуществованию трех фаз: точка B — двух модификаций белого фосфора и пара, точка C — белого фосфора I, переохлажденного жидкого фосфора и пара. Вся заштрихованная область соответствует устойчивому твердому фиолетовому фосфору.

Диаграмма состояния фосфора представляет собой пример системы, в которой могут происходить как монотропные превращения (фосфора белого I в фосфор фиолетовый) *, так и энантиотропные превращения (фосфора белого I в фосфор белый II, хотя оба они и являются неустойчивыми модификациями по сравнению с фиолетовым фосфором).

§ 7. Некоторые условия внутреннего равновесия фаз

Равновесное состояние всякой системы зависит от значения как параметров, описывающих свойства самой системы, так и от параметров, определяющих условия ее существования. Если параметром является величина переменная, то от ее значения может зависеть, например, число фаз равновесной системы. Само понятие равновесия, как это видно из предыдущего материала, не является однозначным; исходя из общих условий термодинамического равновесия, приходим к понятиям *равновесия стабильного, равновесия метастабильного* и *равновесия неустойчивого,* или *лабильного.*

Различие между устойчивыми и неустойчивыми равновесиями легко выясняется на примере **однокомпонентной** системы, состоящей из **одной фазы**, путем исследования **функции** $F=f(V)$ **при постоянной температуре**. Эта функция [см. уравнение (IV, 7), стр. 110] убывает с ростом объема системы данной постоянной массы. Производная $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T=-p$ отрицательна.

Функция F должна изменяться непрерывно с изменением объема системы, но нам известны значения этой функции лишь для жидкости и пара. Если мы хотим себе представить значения функции F, когда система занимает промежуточный объем между объемами жидкости V_a и пара V_b (рис. XII, 8), можно рассматривать два пути перехода. Один путь — обычный переход жидкости в пар, когда во время испарения система двухфазна и давление ее сохраняется постоянным. Другой путь — воображаемый, при котором система все время остается однофазной. В этом случае плотность системы одинакова во всем

* Переход фосфора белого II в фосфор фиолетовый не реализуется, так как в области столь низких температур превращение заторможено.

объеме и постепенно падает от плотности жидкости до плотности насыщенного пара.

При переходе по первому пути общее значение F складывается из значений F_a и F_b жидкости и насыщенного пара, мольные объемы которых V_a и V_b. Если мольная доля пара равна x, то значение функции F_x всей системы равно

$$F_x=(1-x)F_a+xF_b$$

и изменение ее описывается отрезком прямой ab.

При переходе по однофазному пути кривая зависимости F от V должна удовлетворять опытным данным, а следовательно, проходить через те же точки a и b; касательные в этих точках должны составлять одну общую линию. Этому условию удовлетворяет кривая рис. XII, 8. На этой кривой имеются две точки

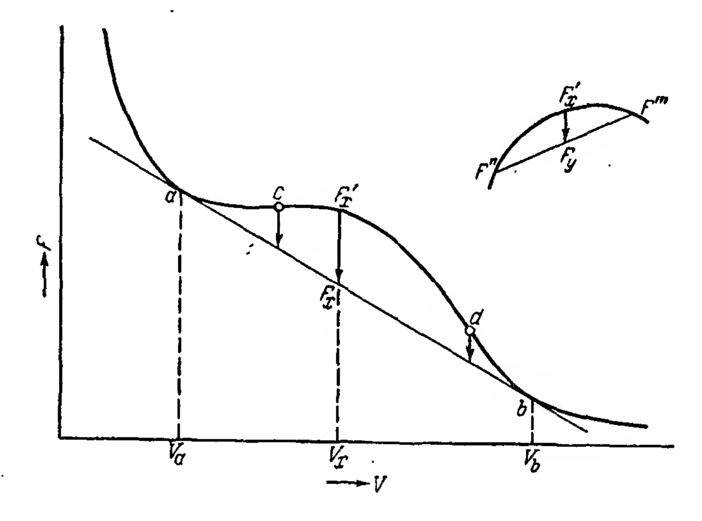


Рис. XII, 8. Изменение изохорного потенциала при переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое.

перегиба c и d, где $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}=0$, ибо только при таком условии производная $\frac{\partial F}{\partial V}$ может иметь одинаковый знак в точках a и b.

Рассмотрим некоторый промежуточный объем V_x.

При однофазном переходе жидкость—пар значение потенциала системы равно F_x'; при двухфазном переходе — F_x. Поскольку $F_x'>F_x$, предполагаемое однофазное состояние неустойчиво, ибо система самопроизвольно стремится к состоянию с меньшим потенциалом. Этот вывод приложим ко всем объемам, лежащим между точками V_a и V_b, а потому испарение жидкости может протекать только по двухфазному пути.

Однако характер неустойчивости фазы на отдельных участках кривой ab различен. Рассмотрим состояние фазы на участке кривой между точками c и d, являющимися точками перегиба кривой $[(\partial^2F/\partial V^2)_T=0]$. Пусть это будет уже рассмотренная точка F_x'. Участок кривой около этой точки изображен в большем масштабе в верхнем правом углу рисунка. При небольших местных изменениях удельного объема фазы, а именно — увеличении и соответственном умень-

шении его в соседних участках системы (флуктуации плотности), изохорные потенциалы F'' и F''' этих участков в совокупности образуют более устойчивую систему (изображенную точкой F_y), чем исходная. Дальнейшее изменение подобного рода для участков с потенциалами F'' и F''', приведет к новому уменьшению суммарной величины F_y, и, таким образом, лабильная фаза с объемом V_x распадется на две фазы (a и b) с различными удельными объемами. Так как местные флуктуации плотности жидкости закономерны и неизбежны, то существование фазы на участке кривой cd невозможно, а ее распад произойдет самопроизвольно. На участке cd фаза внутренне неустойчива, или *лабильна.*

Иные условия существования фазы на участках кривой ac и db, где знак кривизны обратный. Флуктуации плотности приведут здесь к образованию неоднородной системы с более высоким значением F, и образовавшаяся неоднородность ликвидируется с понижением изохорного потенциала. На участках ac и db фаза обладает внутренней устойчивостью. Одновременно она неустойчива по сравнению с сочетанием фаз a и b. Стоит в фазе, которой отвечает участок ac, появиться зародышу фазы b, или в фазе, соответствующей участку db, — зародышу фазы a, как эти фазы необратимо перейдут в смесь устойчивых фаз a и b. Состояние фаз на участках ac (перегретая жидкость) и db (пересыщенный пар) называется *метастабильным.*

Общим термодинамическим свойством стабильных и метастабильных фаз [части кривой $F(V)$ левее точки c и правее точки d] является положительный знак второй производной:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T > 0$$

Так как

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$$

следует, что

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

Следовательно, условием внутреннего равновесия фазы является:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$$

Очевидно, коэффициент изотермического сжатия β для устойчивых фаз:

$$\beta = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \frac{1}{V} > 0$$

Выведеное правило может быть названо *условием механического равновесия фазы.*

Общее условие внутреннего термического равновесия фазы (или более сложной системы) может быть найдено путем следующего рассуждения.

Если в однородной фазе образовалась разность температур между двумя участками фазы, то затем теплота обязательно будет передаваться от участка с высшей температурой к участку с низшей температурой. Теплота, передаваемая участку с низшей температурой, только в том случае повысит его температуру, если теплоемкость вещества положительна. То же обязательно для понижения температуры участка, отдающего теплоту. Таким образом, условием термической устойчивости фазы является неравенство *

$$C_v > 0 \quad \text{или} \quad C_p > 0$$

Важное условие внутренней устойчивости раствора можно найти следующим образом. На рис. V, 5 (стр. 159) изображена зависимость изобарного потенциала G_x одного моля бинарного раствора от мольной доли x второго компонента. Предположим, что эта зависимость выражается иного вида кривой, знак кривизны которой изменяется (рис. XII, 9).

Двойная касательная определяет в этих случаях область расслаивания раствора на два жидких слоя с концентрациями x_a и x_e. Точки b и d на кривой отвечают условию:

$$\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2}\right)_{p,T} = 0$$

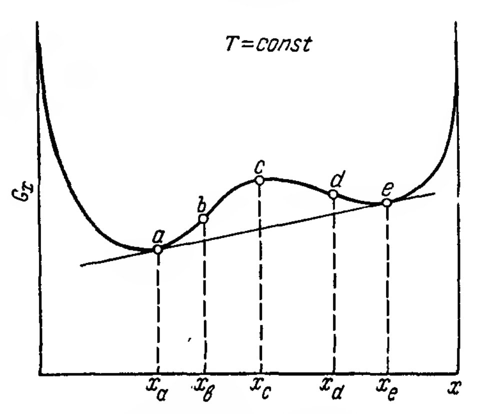


Рис. XII, 9. Изобарный потенциал расслаивающегося раствора.

Предположим, что раствор c вследствие флуктуации концентраций разделяется на две области с мольными долями, несколько большими и несколько меньшими, чем x_c. Повторяя рассуждения, проведенные выше для механического равновесия фазы, находим, что раствор в интервале концентраций от x_b до x_d лабилен. Он неизбежно и необратимо распадается на растворы с концентрациями x_a и x_e. Следовательно, условием внутреннего равновесия бинарного раствора является

$$\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2}\right)_{p,T} > 0$$

Функция G_x гомогенного состава равна:

$$G_x = (1-x)\mu_1 + x\mu_2$$

При постоянных p, T первая производная ее имеет вид:

$$\left(\frac{\partial G_x}{\partial x}\right)_{p,T} = \mu_2 - \mu_1$$

а вторая производная

$$\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2}\right)_{p,T} = \frac{\partial \mu_2}{\partial x} - \frac{\partial \mu_1}{\partial x}$$

Но по уравнению Гиббса — Дюгема:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = -\frac{x}{1-x}\cdot\frac{\partial \mu_2}{\partial x}$$

* Существенно для данного рассуждения, что температуры в принятой термодинамической шкале всегда положительны.

Следовательно

$$\left(\frac{\partial^2 G_x}{\partial x^2}\right)_{p,T} = \left(1 + \frac{x}{1-x}\right)\frac{\partial \mu_2}{\partial x} = \frac{1}{1-x} \cdot \frac{\partial \mu_2}{\partial x}$$

Поэтому найденное выше условие внутреннего равновесия бинарного раствора преобразуется в условие:

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{p,T} > 0$$

Во внутренне устойчивом бинарном растворе химический потенциал компонента всегда растет с ростом концентрации этого компонента.

Пересыщенный раствор твердого вещества в жидкости неустойчив относительно твердого вещества (метастабилен), но он обладает внутренней устойчивостью и для него соблюдается рассмотренное выше неравенство.

ГЛАВА XIII

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ С ОДНОЙ ФАЗОЙ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

§ 1. Основные типы объемной и плоской диаграмм

В уравнениях состояния двухкомпонентных систем число переменных равно четырем: T, p, c_1, c_2. Таким образом, для построения полной диаграммы состояния необходимо располагать системой координат четырех измерений. В этих координатах диаграмма должна представлять собой совокупность поверхностей, расположенных некоторым образом в четырехмерном пространстве. Подобное построение невозможно, и это вынуждает прибегать к некоторым упрощениям, вернее, к использованию таких переменных, описывающих состояние системы, которые позволяют сделать необходимое упрощение. С этой целью вместо переменных T, p, c_1, c_2 переходим к переменным T, p, мольному объему V и мольной доле первого компонента x_1. Мольная доля второго компонента x_2 при этом уже не может быть величиной независимой, она равна $1-x_1$. Вместо мольных долей можно рассматривать также содержание компонентов, выраженное в весовых процентах.

Значение мольного объема обычно представляет меньший интерес, чем значения других перечисленных величин. Поэтому выбираем в качестве независимых переменных температуру, давление и мольную долю первого компонента, а мольный объем, являющийся при таком выборе функцией p, T и x, не рассматриваем и строим диаграмму состояния в осях T—p—x_1. Подобная трехмерная диаграмма представляет собой проекцию полной четырехмерной диаграммы на трехмерное пространство в указанных осях. Эта проекция никак не отражает мольного объема. Для того чтобы найти значения мольных объемов при различных условиях, необходимо строить диаграммы, одной из осей которых является ось мольных объемов, приняв в качестве функции иных трех независимых переменных какую-либо другую величину.

Поскольку по всем трем осям трехмерной диаграммы откладываются значения независимых переменных, каждая точка внутри этой диаграммы имеет физический смысл. Все пространство объемной диаграммы разделено поверхностями раздела на области, охватывающие такие сочетания значений T, p и x_1, при которых могут существовать определенные фазы.

В практической повседневной работе пользуются еще более упрощенными диаграммами, а именно сечениями объемной диаграммы плоскостями, отвечающими постоянному давлению или постоянной температуре. Поскольку и в научных исследованиях и в технике весьма часто приходится иметь дело с превращениями, протекающими при постоянном давлении или при постоянной температуре, подобные сечения вполне удовлетворяют многим потребностям теории и практики. Вместе с тем плоские диаграммы весьма удобны и компактны.

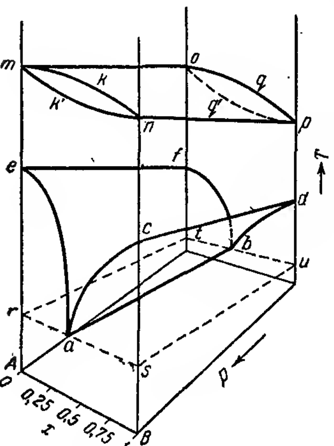


Рис. XIII, 1. Объемная диаграмма состояния двухкомпонентной системы с одной эвтектикой и без твердых растворов.

Схема одной из простейших объемных диаграмм состояния двухкомпонентной системы изображена на рис. XIII, 1. Диаграмма построена в координатах давление, температура и состав (процентное содержание или мольная доля второго компонента).

Каждая фигуративная точка внутри этой диаграммы отвечает некоторому произвольному сочетанию температуры, давления и состава системы. При достаточно высоких температурах оба компонента образуют смесь газов. По мере охлаждения газы переходят в пары. Насыщенным парам отвечает поверхность *mknpqo*. Дальнейшее охлаждение вызывает конденсацию паров. При температурах, давлениях и составах, которым соответствует область *mkk'npqq'o*, находятся в равновесии пар и жидкая фаза. Поверхность *mk'npq'o* отвечает предельно нагретой жидкой фазе.

Нижней границей области жидкой фазы являются поверхности *abfe* и *abdc*, отвечающие одной жидкой фазе — раствору, насыщенному относительно *A* или *B*.

Фигуративным точкам всей системы, расположенным между этими поверхностями и поверхностью *rsut*, отвечает сосуществование кристаллов *A* с расплавом или кристаллов *B* с расплавом. Ниже поверхности *rsut* могут быть в равновесии только кристаллы *A* и кристаллы *B*, образующие механические смеси с различным содержанием обоих компонентов.

Если рассматриваются превращения, протекающие в системе при некотором постоянном давлении, то достаточно располагать плоской диаграммой состояния в осях температура—состав, которая представляет собой сечение объемной диаграммы плоскостью, перпендикулярной оси давления. Поскольку в данном разделе рассматриваются в основном конденсированные системы, большинство

приводимых диаграмм являются лишь частью полных диаграмм, так как в них не отражены интервалы температур, отвечающие процессам кипения и возгонки.

§ 2. Системы, не образующие химических соединений

В простейшем случае при кристаллизации двухкомпонентного расплава выделяются только чистые кристаллы каждого из компонентов. Это имеет место, например, в системе Cd—Bi. Проследим за процессом кристаллизации этой системы при постоянном давлении, выбрав несколько расплавов различного состава (рис. XIII, 2).

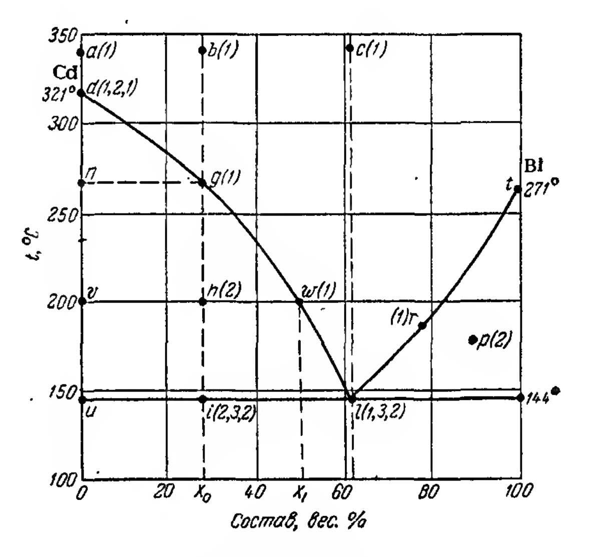


Рис. XIII, 2. Диаграмма состояния двукомпонентной системы кадмий — висмут.

Точка *a* отвечает одной фазе — жидкому кадмию. Число фаз не меняется, пока не будет достигнута температура кристаллизации кадмия 321° С. В момент достижения этой температуры налицо одна жидкая фаза. При дальнейшем отнятии теплоты появляется вторая фаза в виде кристаллов. Весь процесс кристаллизации чистого вещества от начала до конца протекает при постоянной температуре. Следовательно, фигуративная точка всей системы не смещается. Иными словами, пока идет превращение, система условно инвариантна*. По окончании кристаллизации фигуративной

* Условно потому, что давление принято постоянным. При изменении давления температура плавления тоже меняется.

точке снова отвечает одна, но уже твердая фаза *. Дальнейшее отнятие теплоты вызывает понижение температуры кристаллов, и фигуративная точка опускается.

При охлаждении бинарного расплава, отвечающего фигуративной точке b, кристаллизация протекает иначе. При охлаждении расплава фигуративная точка доходит до положения g, в котором расплав оказывается предельно насыщенным относительно кадмия и представляет собой только одну фазу **. При дальнейшем отнятии теплоты начинается кристаллизация кадмия. Но выделение кристаллов кадмия изменяет состав остающегося расплава в сторону обогащения его висмутом, и кристаллы кадмия оказываются в равновесии с жидкой фазой уже иного состава, чем в точке g. По мере выделения кадмия его содержание в расплаве постепенно уменьшается, а следовательно, температура, необходимая для дальнейшей кристаллизации, непрерывно понижается.

В продолжение всей кристаллизации фигуративной точке всей системы отвечают две фигуративные точки твердой и жидкой фаз, например точке h отвечают точки v и w. Фигуративная точка твердой фазы опускается по вертикали, начиная от точки n, и доходит до точки u. Фигуративная точка расплава перемещается по кривой gl.

Выделение кристаллов кадмия продолжается до тех пор, пока фигуративная точка жидкой фазы не совпадет с точкой l. Расплав этого состава находится в равновесии как с кристаллами кадмия, так и с кристаллами висмута, а потому при отнятии теплоты из жидкой фазы одновременно выделяются кристаллы обоих компонентов. Соотношение между количествами выделяющихся кристаллов при этом таково, что состав расплава остается постоянным. Расплавы, которые могут быть в равновесии с кристаллами обоих компонентов, называются *жидкой эвтектической смесью* или, просто, *жидкой эвтектикой,* а температура ее кристаллизации — *эвтектической точкой.* Жидкая эвтектика в процессе кристаллизации переходит в *твердую эвтектику.* Вследствие постоянства состава жидкой фазы кристаллизация эвтектической смеси протекает при постоянной температуре, подобно кристаллизации расплава индивидуального вещества.

Таким образом, в тот момент, когда фигуративная точка всей системы достигает положения i, система состоит из двух фаз — кристаллов кадмия и жидкой эвтектики, кристаллизация которой должна происходить при постоянной температуре (144° С). В процессе кристаллизации жидкой эвтектики система состоит из трех фаз: расплава, кристаллов кадмия, как выделившихся раньше, так и образующихся при кристаллизации эвтектической смеси, и кристаллов висмута, выделяющихся из жидкой эвтектики. По окончании кристаллизации система состоит из двух кристаллических фаз, которые и сохраняются при дальнейшем охлаждении.

* Число фаз, возможное в различных точках диаграммы, обозначено цифрами в скобках. Например, при температуре кристаллизации чистого вещества возможны три состояния: 1) одна жидкая фаза, 2) две фазы — жидкая и твердая, 3) одна твердая фаза. Все эти случаи отмечены в скобках при температуре 321° С.

** Кривые, отвечающие предельно охлажденной жидкой фазе, например кривая, на которой лежит точка g, называются *линиями ликвидуса.*

Если в исходном расплаве имеется избыток висмута, то в процессе охлаждения в первую очередь происходит выделение кристаллов висмута (кривая tl — начало кристаллизации), и расплав постепенно обогащается кадмием. Порядок изменения числа фаз при этом тот же, что и в описанном выше примере кристаллизации кадмия.

При охлаждении расплава, состав которого в точности отвечает составу эвтектики (фигуративная точка c), кристаллизация начинается в точке l без предварительного выделения одного из компонентов. При температуре, отвечающей этой точке, система проходит последовательно три состояния: одна фаза — расплав, три фазы — расплав и два вида кристаллов, две фазы — два вида кристаллов (твердая эвтектика).

При температурах более низких, чем эвтектическая точка, система состоит из двух кристаллических фаз.

Фигуративные точки, выражающие составы двух равновесных фаз, называются *сопряженными точками*, например точки v и w, а кривые, образованные рядами этих точек, — *сопряженными кривыми*, например линии dl и du (см. рис. XIII, 2). Линии, соединяющие сопряженные точки, например линия vw, называются нодами или коннодами.

Согласно правилу рычага (стр. 183), фигуративная точка всей системы, например точка h, делит проходящую через нее ноду, в данном случае ноду vw, на отрезки, обратно пропорциональные массам фаз, на которые распадается равновесная система:

$$\frac{\text{Масса кристаллов}}{\text{Масса расплава}} = \frac{hw}{vh}$$

Правило рычага широко используется для вычисления масс отдельных фаз.

При изучении затвердевших бинарных систем под микроскопом видно (рис. XIII, 3), что при кристаллизации расплава, соответствующего эвтектике, образуется твердая двухфазная система, представляющая собой тонкую смесь мелких кристаллов двух типов (рис. XIII, 3, *б*). При кристаллизации системы произвольного состава крупные кристаллы одного из компонентов, выделившиеся ранее затвердевания эвтектики, вкраплены в тонкую смесь кристаллов, образовавшихся из жидкой эвтектики (рис. XIII, 3, *а* и 3, *в*).

Определяя число степеней свободы в различных фигуративных точках по формуле $f = n + 1 - k$ ($p = \text{const}$), получаем для точек b

и c (см. рис. XIII, 2) $f=2$, т. е. система остается однофазной при произвольном одновременном изменении температуры и процентного содержания одного из компонентов. То же имеем и в точках g и r; разница лишь в том, что температуру и процентное содержание одного из компонентов можно изменять только в одну сторону, так как эти точки — граничные.

В точках h и p, отвечающих равновесию бинарного расплава и кристаллов одного из компонентов, $f=2+1-2=1$. Это значит,

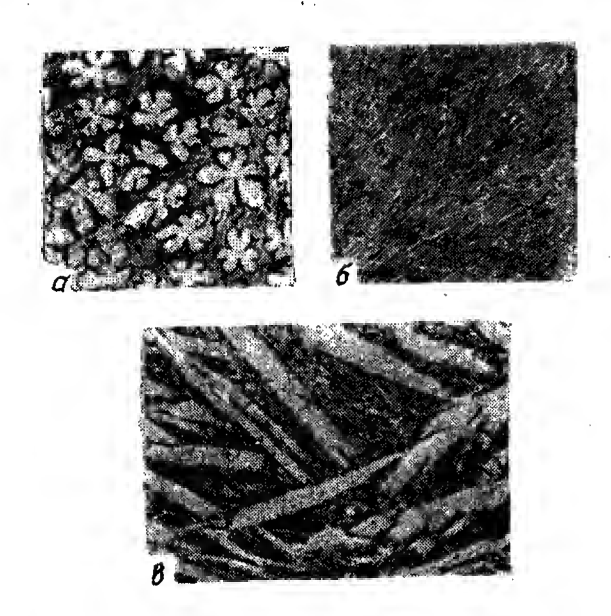


Рис. XIII, 3. Микрофотография сплавов камфоры с *м*-нитроанилином:

а — 80 мол. % камфоры (увеличение = 75); *б* — 70 мол. % камфоры — эвтектика (увеличение = 450); *в* — 40 мол. % камфоры (увеличение = 90).

что для сохранения двух фаз допустимо изменять произвольно либо только температуру, либо только процентное содержание одного из компонентов расплава, так как каждой температуре отвечает новый строго определенный состав раствора, равновесного с кристаллами.

В каждой точке, лежащей на линии, отвечающей эвтектической температуре (кроме крайних точек этой линии), возможны три различных сочетания равновесных фаз, а именно: расплав+одна кристаллическая фаза, расплав+две кристаллические фазы, две кристаллические фазы. В соответствии с этим система может быть условно моновариантна или нонвариантна. В эвтектической точке возможна и одна фаза.

Многие водные растворы солей представляют системы, не образующие химических соединений. Их диаграммы состояния аналогичны рассмотренной выше. При затвердевании они также образуют эвтектические смеси.

Криогидратные температуры некоторых солей

Соль	Криогидратная температура °C	Содержание безводной соли в криогидрате %	Соль	Криогидратная температура °C	Содержание безводной соли в криогидрате %
Na_2SO_4	—1,2	3,85	$NaCl$	—21,2	22,42
KNO_3	—2,9	10,9	$CuCl_2$	—40	36,3
KCl	—11,1	19,8	$CaCl_2$	—55	29,9
NH_4Cl	—16,0	19,4	$ZnCl_2$	—62	51,0
$(NH_4)_2SO_4$	—19,05	38,4	CrO_3	—105	57,2

Затвердевшие эвтектические смеси воды и солей называются *криогидратами*. Этот термин был введен во второй половине XIX века, когда предполагалось, что двухкомпонентная система из воды и соли кристаллизуется при наиболее низкой температуре затвердевания в виде соединения соли с водой, подобно кристаллогидратам. Позднее было твердо установлено, что при кристаллизации всякой эвтектической смеси каждый из компонентов выделяется отдельно, вследствие этого затвердевшая эвтектика всегда является системой двухфазной, и таким образом криогидраты — это тонкие смеси кристаллов соли и льда.

Водные растворы солей эвтектического состава используются для приготовления охладительных смесей. Смеси эти удобны тем, что они охлаждаются до определенной температуры (криогидратная температура), которая затем самопроизвольно поддерживается на постоянном уровне, пока в системе еще есть нерасплавившийся лед и нерастворившаяся соль. Лед, постепенно плавясь, отнимает от системы теплоту. Соль, растворяясь в воде, образующейся из льда, поддерживает в жидкой фазе концентрацию эвтектической смеси.

Различные соли дают самые разнообразные криогидратные температуры (см. таблицу).

§ 3. Термический анализ

Диаграммы состояния, подобные описанным выше, строятся на основании опытных данных. Первые работы по изучению зависимости между температурой и концентрацией растворов, равновесных с кристаллической фазой, были выполнены около двухсот

лет тому назад Ломоносовым и несколько раньше Глаубером. Как в этих, так и в ряде следующих работ состав раствора, равновесного с кристаллами, определялся с помощью химического анализа. Этот метод пригоден лишь в ограниченном числе случаев, так как, с одной стороны, точное разделение кристаллов и жидкой фазы иногда встречает непреодолимые трудности, например при большой вязкости раствора или при высоких температурах. С другой стороны, не всякое соединение достаточно устойчиво, чтобы его можно было выделить в чистом виде, и не для всякого вещества имеются достаточно надежные методы анализа.

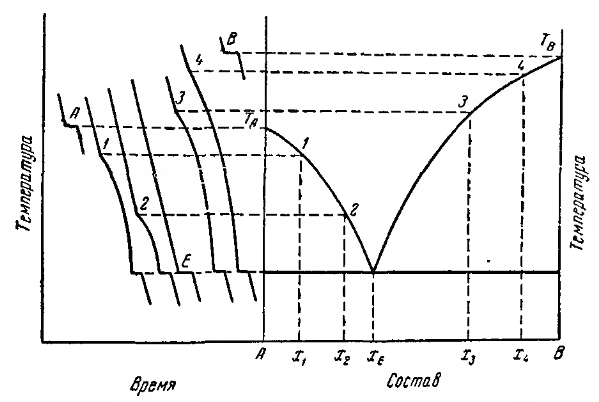


Рис. XIII, 4. Построение диаграммы состояния двухкомпонентной системы по кривым охлаждения.

Наиболее общим современным способом определения температур равновесия между твердыми и жидкими фазами является метод термического анализа, который не требует ни механического разделения, ни химического анализа находящихся в равновесии фаз.

Существуют две основные методики термического анализа: 1) визуальный метод и 2) метод кривых время — температура.

Первый метод сводится к тому, что производится медленное охлаждение прозрачного раствора известной концентрации и отмечается температура, при которой появляются заметные на глаз кристаллы, затем система медленно нагревается, и отмечается температура исчезновения кристаллов. При тщательной работе температура появления и температура исчезновения кристаллов расходятся меньше чем на 0,1°С. Проведя ряд подобных опытов с серией растворов различных концентраций, получают данные для построения кривой зависимости температуры начала кристаллизации от состава растворов.

Метод кривых время — температура является наиболее ценным методом термического анализа, так как применим к любым

системам и позволяет исследовать системы при любых температурах. Особенно широкое распространение получил этот метод после работ Н. С. Курнакова, который разработал конструкцию регистрирующего пирометра с автоматической записью температуры охлаждаемой или нагреваемой системы. Температура измеряется термопарой, а наиболее высокие температуры — оптическим методом. Пирометр Курнакова является наиболее совершенным из всех приборов, предложенных для термического анализа.

В методе кривых время — температура используется тот факт, что пока в охлаждаемой системе не происходит никаких превращений, температура падает практически с постоянной скоростью. Появление кристаллов в расплаве или переход одной кристаллической модификации в другую сопровождаются выделением теплоты, вследствие чего падение температуры замедляется или временно прекращается. Следовательно, всякий излом на кривой охлаждения указывает на начало некоторого превращения. На основании кривых охлаждения ряда растворов различной концентрации строится диаграмма состояния изучаемой системы, как это показано, например, на рис. XIII, 4. Следует обратить внимание на то, что в течение всего времени кристаллизации чистых компонентов (кривые *A* и *B*) и эвтектической смеси (кривая *E*) температура остается постоянной, поскольку состав расплава не меняется, и поэтому на кривых охлаждения появляются горизонтальные участки. При кристаллизации же смесей другого состава (кривые *1*—*4*) сначала, поскольку состав раствора меняется, происходит лишь замедление охлаждения и наблюдается изменение наклона кривой; горизонтальный же участок появляется, когда начинается кристаллизация эвтектической смеси.

§ 4*. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем при постоянной температуре

Диаграмма на рис. XIII, 2 построена при условии, что давление постоянно. Такой способ построения диаграмм состояния наиболее употребителен, так как на практике с изменениями температуры приходится иметь дело чаще, чем с изменениями давления. Кроме того, небольшие изменения давления практически не оказывают влияния на диаграммы состояния конденсированных систем. Однако иногда встречается необходимость проследить за фазовыми превращениями, протекающими при постоянной температуре под влиянием изменения давления. В этом случае плоская диаграмма фаз двухкомпонентной системы получается в результате сечения объемной диаграммы (см. рис. XIII, 1) плоскостью, перпендикулярной оси температур. Простейший случай подобного сечения изображен на рис. XIII. 5.

Диаграмму состояния образуют линии, лежащие на секущей плоскости *abcd*. Часть *rscd* секущей плоскости, соответствующая высоким давлениям, расположена ниже наклонной плоскости эвтектических температур *kk'k''k'''*, а потому фигуративные точки системы, лежащие в плоскости *rscd*, отвечают кристаллическому состоянию обоих компонентов. Часть *absr* секущей плоскости расположена выше плоскости *kk'k''k'''* и фигуративным точкам, лежащим в плоскости

absr, отвечают системы, содержащие жидкие фазы, а именно: участку *opq* — только жидкаи фаза; участку *opar* — кристаллы *A* и расплав; участку *oqbs* — кристаллы *B* и расплав.

Примером реальной диаграммы подобного рода может служить диаграмма состоинии системы воды — сернокислый калий в осях состав — давление при температуре 25° С (рис. XIII, 6). Если весоваи доля K_2SO_4 достаточно мала, например 0,07, то при низких давлениих, приблизительно от 0 до 10^4 *атм*, система представлиет собой жидкую фазу (например, в точке *a*). При давлениих выше 10^4 *атм*, например выше точки *b*, система состоит из раствора и кристаллов льда VI. При $11 \cdot 10^3$ *атм* (точка *c*) происходит затвердевание эвтектики, состоящей из

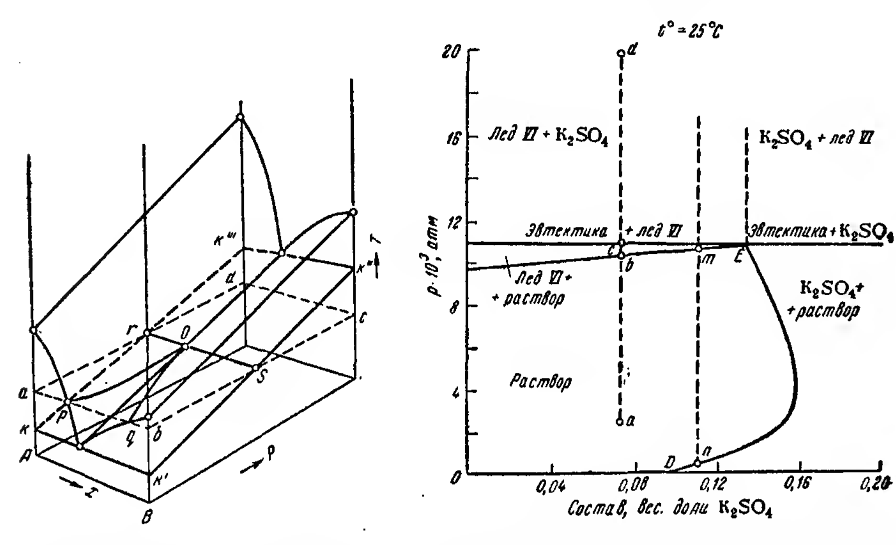


Рис. XIII, 5. Сечение объемной диаграммы двухкомпонентной системы (см. рис. XIII, 1) плоскостью, соответствующей постоянной температуре.

Рис. XIII, 6. Диаграмма состоянии двухкомпонентной системы $H_2O - K_2SO_4$ в осях давление — процентный состав.

кристаллов K_2SO_4 и кристаллов льда VI. При еще больших давлениях, например в точке *d*, система состоит лишь из кристаллов K_2SO_4 и льда VI. Все эти превращении протекают изотермически, разумеетси, лишь при соответственном отводе выделяющейся теплоты кристаллизации. Эвтектической точке *E* соответствует точка *o* на рис. XIII, 5.

Участок *DE* границы области жидкого состоиния обладает довольно сложной формой. Вследствие этого системы с большим содержанием соли претерпевают по мере повышении давления более сложные превращения. Например, когда весовая доля K_2SO_4 равна 0,11, система при давлении 1 *атм* состоит из кристаллов K_2SO_4 и раствора. По мере повышении давления кристаллы K_2SO_4 полностью растворяютси (точка *n*), затем в точке *m* начинается выделение кристаллов льда VI, и, наконец, при давлении $11 \cdot 10^3$ *атм* — кристаллизация эвтектической смеси.

Если исходнаи система содержит 0,2 вес. доли K_2SO_4, то при давлении 1 *атм* имеетси раствор, состав которого изображается точкой *D*, и кристаллы K_2SO_4. По мере повышения давлении от 1 до $11 \cdot 10^3$ *атм* система остаетси

двухфазной, но концентрация K_2SO_4 в растворе сначала повышается, а затем понижается, как это показывает кривая *DE*. При давленни $11 \cdot 10^3$ *атм* начинается кристаллизация эвтектики.

§ 5. Системы, образующие химическое соединение, плавящееся конгруентно (без разложения)

Компоненты бинарных систем часто образуют химические соединения, обладающие определенной точкой плавления.

Во многих случаях эти соединения устойчивы и плавятся без разложения, такое плавление называется *конгруентным*. Диаграмма состояния одной из таких систем CuCl—$FeCl_3$ изображена на рис. XIII, 7. В этой системе образуется одно химическое соединение CuCl · $FeCl_3$, процесс плавления которого ничем не отличается от плавления индивидуальных CuCl и $FeCl_3$. Если проследить за составом системы на всем интервале концентраций от чистого CuCl до чистого $FeCl_3$, то во всех случаях, кроме чистых компонентов и химического соединения, имеется тот или иной избыток одного из компонентов сравнительно с составом химического соединения. Система состоит, следовательно, либо из CuCl и CuCl · $FeCl_3$, либо из $FeCl_2$ и CuCl · $FeCl_3$. Таким образом, диаграмма рис. XIII, 7 представляет собою сочетание двух отдельных диаграмм двухкомпонентных систем, каждая из которых имеет свою эвтектическую точку. Диаграммы соприкасаются по общей ординате, соответствующей химическому соединению CuCl · $FeCl_3$.

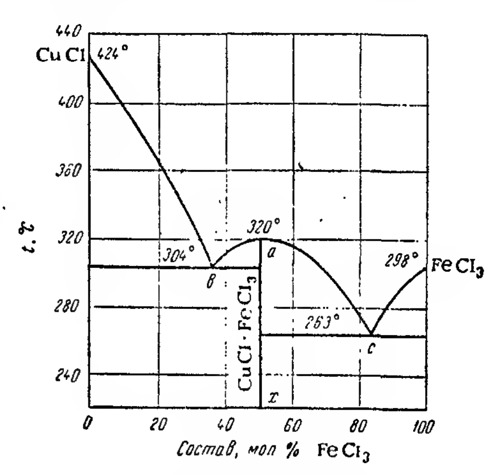


Рис. XIII, 7. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы хлористаи медь — хлорное железо.

К каждой из этих диаграмм приложимо все, что было сказано относительно диаграммы состояния двухкомпонентной системы висмут—кадмий.

Если химическое соединение очень устойчиво и при плавлении совсем не диссоциирует, то по обе стороны границы, отвечающей составу химического соединения, условия кристаллизации этого соединения резко различаются. Это наблюдается, например, при кристаллизации K_3Sb (рис. XIII, 8). Диаграмма показывает, что

наклоны кривых *ab* и *ac* в точке *a* неодинаковы, и точка *a* представляет собою острую вершину, т. е. является сингулярной точкой (стр. 375) кривой начала кристаллизации.

Однако подобные случаи довольно редки, так как большею частью химические соединения при их плавлении частично диссоциируют, как, например, в системе $CuCl—FeCl_3$. В результате диссоциации $CuCl \cdot FeCl_3$ по левую сторону границы *ax* в расплаве

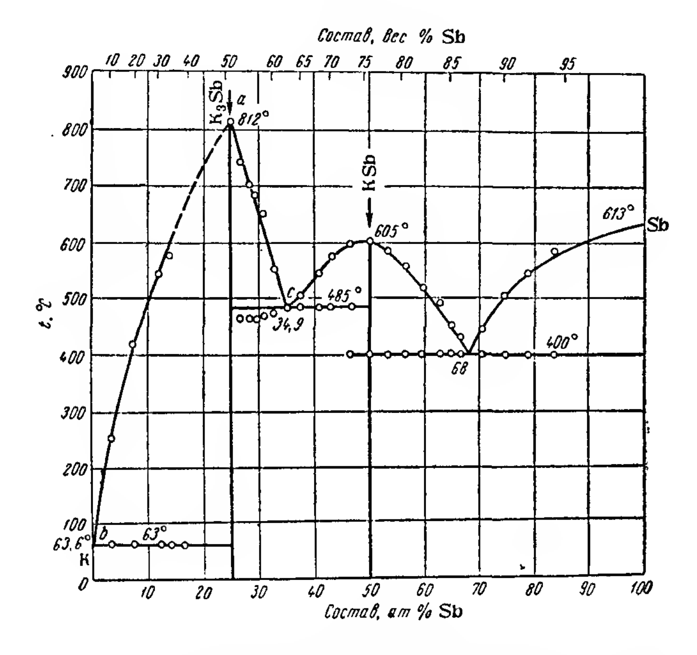


Рис. XIII, 8. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы калий — сурьма.

имеется некоторое количество $FeCl_3$, а по правую сторону от *ax* — некоторое количество CuCl. Таким образом, вместо независимости левой и правой частей диаграммы содержание CuCl и $FeCl_3$ в расплаве непрерывно изменяется на всем протяжении изменений его состава. В этом случае линии *ab* и *ac* в точке *a* плавно переходят одна в другую, как это изображено на рис. XIII, 7, т. е. обе ветви являются участками одной и той же кривой.

Если два вещества образуют несколько различных химических соединений, не разлагающихся до достижения точки плавления, то диаграмма состояния соответственно распадается на ряд диаграмм двухкомпонентных систем, аналогичных системе Bi—Cd, как это показано на рис. XIII, 8 и 9.

Одна и та же система может давать химические соединения как очень устойчивые при плавлении, так и диссоциирующие. Например, система K—Sb (рис. XIII, 8) дает два соединения, которые резко отличаются по устойчивости.

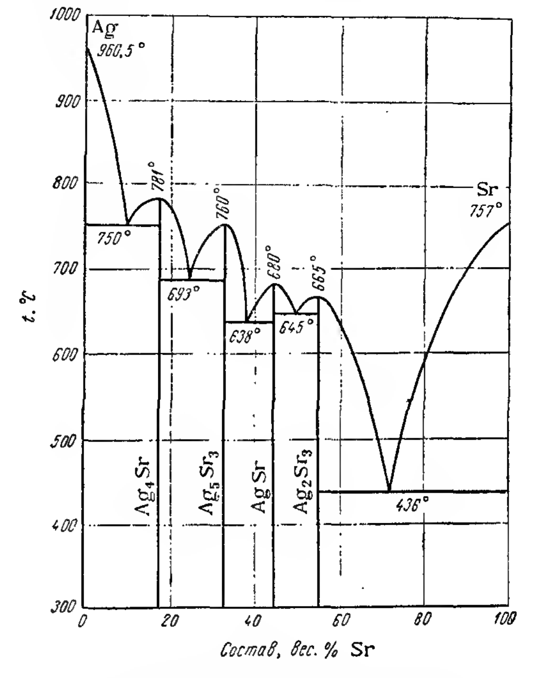


Рис. XIII, 9. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы серебро — стронций.

В системе Ag—Sr (см. рис. XIII, 9) образуется четыре химических соединения, степень устойчивости которых различна.

§ 6. Системы, образующие химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно (с разложением)

Во многих случаях кристаллы химического соединения при достижении определенной температуры начинают плавиться, распадаясь на кристаллическую и жидкую фазы различного состава. Такое плавление называется *инконгруэнтным*, т. е. плавлением, при котором составы исходной твердой фазы и получаемой жидкой не совпадают.

Примером системы, плавящейся инконгруэнтно, является система $CaSiO_3—BaSiO_3$, компоненты которой образуют химическое соединение $Ca_2BaSi_3O_9$, устойчивое при температурах ниже 1320° C.

На диаграмме состояния этой системы (рис. XIII, 10) кривая *ab* отвечает началу кристаллизации из расплава $BaSiO_3$, а кривая *bc* — началу кристаллизации химического соединения. Кривая *bc* должна была бы (если бы химическое соединение было устойчивым) продолжаться, как показано пунктиром, до пересечения с линией *hf* в точке *f'*, отвечающей температуре плавления химического соединения. Однако состояния системы, соответствующие

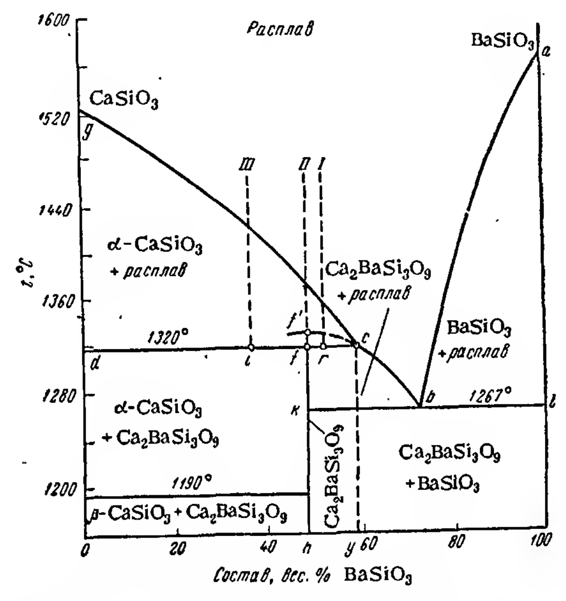


Рис. XIII, 10. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы $CaSiO_3$—$BaSiO_3$, образующей химическое соединение, плавящееся инконгруентно.

пунктирной линии, практически не осуществляются. При 1320° С химическое соединение распадается и образуются две фазы: кристаллы α-$CaSiO_3$ и расплав, содержащий *y* вес. % $BaSiO_3$. Поэтому в точке *c* наблюдается излом кривой, и линия *cg* соответствует началу выделения из раствора кристаллов α-$CaSiO_3$.

Процессы выделения кристаллов α-$CaSiO_3$ (в области *cdg*), кристаллов $BaSiO_3$ (в области *abl*) и кристаллов $Ca_2BaSi_3O_9$ (в области *bcfk*) ничем не отличаются от процессов кристаллизации, разобранных при рассмотрении диаграммы системы Cd—Bi. Мы рассмотрим лишь фазовые превращения, наблюдаемые при условиях, которым отвечает линия *cfd*. Здесь возможны три случая: 1) исходный расплав (I) обогащен по сравнению с химическим соединением компонентом $BaSiO_3$; 2) состав исходного расплава

(II) в точности отвечает химическому соединению и 3) исходный расплав (III) обогащен по сравнению с химическим соединением компонентов $CaSiO_3$.

При охлаждении каждого из этих трех расплавов сначала выделяются кристаллы $CaSiO_3$, и при достижении соответственно фигуративных точек *r*, *f* или *i* система состоит из жидкой фазы, т. е. расплава, отвечающего точке *c*, и кристаллов $CaSiO_3$, отвечающих точке *d*. При дальнейшем отнятии теплоты происходит кристаллизация химического соединения $Ca_2BaSi_3O_9$, которое образуется в результате взаимодействия уже выпавших кристаллов $CaSiO_3$ с расплавом состава *y*.

Поскольку давление постоянно, система условно инвариантна ($f=n+1-k=2+1-3=0$), и состав всех трех фаз не меняется, пока не будут полностью израсходованы кристаллы $CaSiO_3$ или расплав. Таким образом, образование кристаллов химического соединения неизбежно сопровождается использованием выделившихся ранее кристаллов $CaSiO_3$.

Изменения, происходящие затем в системе при отнятии теплоты, зависят от состава исходного расплава. В первом случае (расплав I) после того как весь кристаллический α-$CaSiO_3$ вновь растворится, получается система, состоящая только из двух фаз — расплава *c* и кристаллов химического соединения. Такая система обладает одной степенью свободы. Дальнейшее отнятие теплоты уже приводит к понижению температуры и к связанному с этим выделению следующих количеств кристаллов химического соединения.

Этот процесс продолжается до образования системы, состоящей из кристаллов химического соединения и жидкой эвтектики, отвечающей точке *b*. Дальнейший ход кристаллизации аналогичен рассмотренному на диаграмме системы Cd—Bi (см. рис. XIII, 2).

Во втором случае (расплав II) при кристаллизации химического соединения полностью используются как расплав, так и кристаллы α-$CaSiO_3$, и система образует одну фазу — кристаллическое химическое соединение, состав которого не изменяется при дальнейшем отнятии теплоты.

В третьем случае (расплав III) некоторое количество α-$CaSiO_3$ остается неиспользованным после того, как весь расплав израсходован на образование химического соединения, и по окончании кристаллизации химического соединения система состоит из двух фаз — кристаллов химического соединения и кристаллов компонента α-$CaSiO_3$, которые не изменяются при дальнейшем охлаждении до 1190° С. При этой температуре α-модификация $CaSiO_3$ переходит в β-модификацию с выделением соответствующего количества теплоты.

Таким образом, в процессе кристаллизации химического соединения точкам на прямой dc во всех трех случаях

отвечает система, состоящая из трех фаз: расплава, кристаллов α-$CaSiO_3$ и кристаллов химического соединения.

Точка *с*, отвечающая температуре и составу раствора, который может находиться в равновесии с двумя кристаллическими фазами, называется *перитектической*. Она отличается от эвтектической тем, что оба вида кристаллов, равновесных с расплавом, обогащены одним и тем же компонентом по сравнению с этим расплавом (в данном случае компонентом $CaSiO_3$), тогда как в эвтектической точке расплав находится в равновесии с двумя кристаллическими фазами, одна из которых обогащена по сравнению с расплавом первым компонентом, а другая — вторым компонентом.

Перитектическую точку можно еще характеризовать тем, что она является нижней точкой кривой начала кристаллизации одной фазы и верхней точкой кривой начала кристаллизации второй фазы, тогда как эвтектическая точка является нижней точкой обеих кривых.

§ 7. Равновесие кристаллогидратов с раствором и паром

Соли, кристаллизующиеся в виде кристаллогидратов, часто способны захватывать различное число молекул кристаллизационной воды на одну молекулу соли. Чем выше температура, тем меньше воды связывает выделяющаяся из раствора соль. Так, например, при кристаллизации $CaCl_2$ из водных растворов при температуре ниже 29,8° С выделяется $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, а выше этой температуры — $CaCl_2 \cdot 4H_2O$. Выше 45° С устойчивой оказывается система насыщенный раствор — $CaCl_2 \cdot 2H_2O$. Выше 175,5° С хлористый кальций кристаллизуется с одной молекулой воды, давая кристаллы $CaCl_2 \cdot H_2O$. При перечисленных переходных температурах (29,8° С, 45° С, 175,5° С) насыщенные растворы находятся в равновесии с двумя кристаллическими модификациями, например при температуре 29,8° С насыщенный раствор находится в равновесии с $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ и $CaCl_2 \cdot 4H_2O$.

Кристаллогидрат $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ выше 29,8° С неустойчив и при подведении теплоты при 29,8° С распадается, поглощая теплоту

$$CaCl_2 \cdot 6H_2O = CaCl_2 \cdot 4H_2O + 2H_2O$$

Пока вся шестиводная соль не распалась, в системе находятся в равновесии оба кристаллогидрата. Таким образом, соотношение между количествами шестиводной и четырехводной солей определяется количеством теплоты, поглощенной системой после того, как она была доведена до температуры 29,8° С.

Аналогичные закономерности наблюдаются и в системах, составленных из одного или двух кристаллогидратов и пара воды. Если имеется только одна твердая фаза, то она находится в равновесии с водяным паром, давление которого может изменяться в некотором интервале. Когда давление пара повысилось до определенного значения, начинается взаимодействие пара и кристаллогидрата, который переходит в форму, более богатую водой. Этот процесс сопровождается выделением теплоты, которую необходимо отводить, чтобы температура системы была постоянной. При этих условиях давление пара в течение всего превращения тоже остается постоянным. Таким образом, если сосуществуют два кристаллогидрата различного состава, то равновесный с ними пар должен иметь при температуре данного равновесия строго определенное давление.

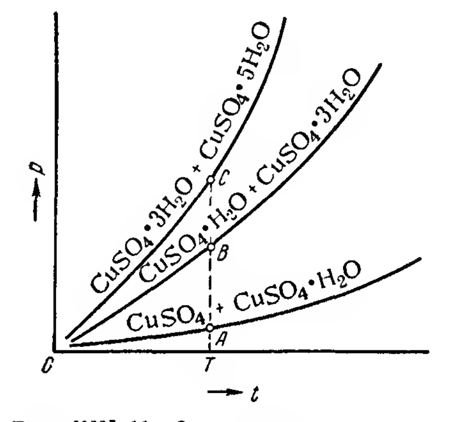


Рис. XIII, 11. Зависимость от температуры давления пара, находящегося в равновесии с кристаллогидратами сульфата меди.

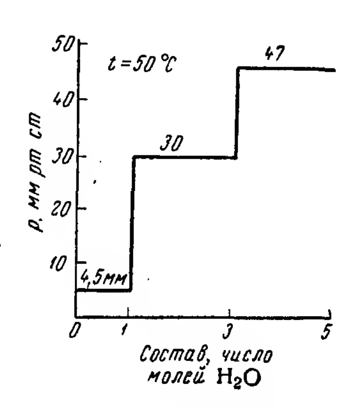


Рис. XIII, 12. Зависимость давления пара воды от состава равновесных с ним кристаллогидратов.

Чем больше воды содержат кристаллогидраты, тем выше давление равновесного с ними пара. С повышением температуры равновесное давление пара над кристаллогидратами тоже возрастает. Характер этой зависимости показан схематически на рис. XIII, 11 для различных систем кристаллогидраты сернокислой меди — пар воды.

Диаграмма равновесия между различными кристаллогидратами сернокислой меди и водяным паром при 50° С изображена на рис. XIII, 12. На оси абсцисс отложено число молей кристаллизационной воды, приходящихся на один моль соли, на оси ординат — давление водяного пара. При достаточно малых давлениях соль и вода (в виде пара) между собой не реагируют. Следовательно, система двухкомпонентна, и при постоянной температуре число степеней свободы равно $f = n + 1 - k = 2 + 1 - 2 = 1$. Поэтому при введении пара в эту систему давление пара увеличивается, но

24 Зак. 1505

соль остается безводной до тех пор, пока давление пара не достигнет величины 4,5 *мм рт. ст.* При этом давлении безводная соль начинает поглощать воду, переходя в моногидрат. Получается система, состоящая из двух твердых фаз — индивидуальных веществ и водяного пара, т. е. из трех составляющих веществ. Но между ними возможна реакция

$$CuSO_4 + H_2O = CuSO_4 \cdot H_2O$$

а потому система является двухкомпонентной, и число ее степеней свободы равно $f=n+1-k=2+1-3=0$. Поэтому при введении новых порций пара в систему давление не изменяется до тех пор, пока вся безводная сернокислая медь не превратится в моногидрат.

Дальнейшее введение пара в систему приводит к повышению давления до 30 *мм рт. ст.* При этом давлении начинается следующая стадия оводнения гидрата, и сернокислая медь переходит из моногидрата в тригидрат. Давление пара снова оказывается постоянным при любых отношениях количеств моно- и тригидрата до тех пор, пока вся сернокислая медь не превратится в тригидрат, после чего при введении пара снова начинается повышение давления.

При давлении 47 *мм рт. ст.* протекает последняя стадия оводнения, представляющая собой переход от тригидрата к пятигидрату. Полученный пентагидрат находится в равновесии с паром воды при p свыше 47 *мм рт. ст.*, пока не будет достигнуто давление пара насыщенного раствора и не начнется образование жидкой фазы (раствора).

Если на схеме рис. XIII, 11 точка T отвечает температуре 50° С, то точки A, B и C соответственно отвечают давлениям 4,5; 30 и 47 *мм рт. ст.* При другой температуре равновесные давления оказываются иными, и положения горизонтальных участков на рис. XIII, 12 смещаются вверх или вниз.

§ 8. Физико-химический анализ

Диаграммы состояния дают возможность, как это ясно из изложенного выше, выявить наличие химических соединений в системе, состав этих соединений, их способность к диссоциации при плавлении. Все эти данные оказывается возможным получить на основании анализа кривых, описывающих зависимость температуры появления новой фазы от состава системы. Изучение графиков, описывающих зависимость какого-либо физического свойства системы от ее состава, является задачей *физико-химического анализа.* Идея подобного способа исследования сложных систем при-

надлежит Д. И. Менделееву. В настоящее время физико-химический анализ широко используется для исследования не только однородных растворов, но и сложных многокомпонентных многофазных систем.

В конце XIX и начале XX века физико-химический анализ достиг блестящего развития благодаря работам Н. С. Курнакова и его школы, а также работам Таммана, Ле-Шателье и других исследователей. В настоящее время физико-химический анализ представляет собой самостоятельный раздел общей химии и находит широкое применение как в научных исследованиях, так и при решении технических вопросов.

В основе метода физико-химического анализа лежит изучение функциональной зависимости между числовыми значениями физических свойств химической равновесной системы и факторами, определяющими ее равновесие. При этом в зависимости от природы изучаемой системы исследуются самые различные физические свойства: тепловые (теплопроводность, теплоемкость), электрические (электропроводность, э. д. с. термопары, составленной из изучаемых сплавов и металла, выбранного для сравнения, температурный коэффициент электропроводности), оптические (коэффициент преломления), механические (твердость, коэффициент сжимаемости). Кроме указанных свойств, исследуются и другие, например магнитные свойства, свойства, зависящие от молекулярного сцепления (вязкость, поверхностное натяжение), и т. д. В настоящее время разработаны методы, позволяющие исследовать более сорока различных свойств системы.

При физико-химическом анализе используются также методы рентгенографический и микроскопический, с помощью последнего изучаются микроструктуры в проходящем и отраженном свете.

Если рассматривать только какое-либо одно свойство E, а из возможных факторов равновесия принимать во внимание только состав, температуру и давление, то для каждой из фаз равновесной системы, состоящей из n компонентов и, следовательно, допускающей произвольные изменения $n-1$ концентраций, искомая зависимость может быть представлена в общем виде уравнением:

$$f(c_1, c_2, \ldots, c_{n-1}, P, T, E) = 0 \qquad \text{(XIII, 1)}$$

Если система многофазна, то зависимость изучаемого свойства от всех факторов равновесия выражается более сложным уравнением, составленным на основе нескольких уравнений подобного же типа.

При непрерывном изменении давления, температуры или состава фаз изучаемое свойство системы, например электропроводность, удельный объем и т. д., тоже изменяется непрерывно. Если же одна из фаз исчезает или появляется новая, то изучаемое

свойство системы изменяется скачкообразно; оно описывается уже новым общим уравнением, составленным на основании другой системы уравнений типа (XIII, 1).

Примерами таких скачкообразных изменений свойств системы при изменении числа фаз могут служить изломы на кривых охлаждения при термическом анализе. Рассматриваемым свойством системы здесь является скорость падения температуры при охлаждении системы в заданных условиях.

В подавляющем числе случаев вид функции, выражаемой уравнением XIII, 1, неизвестен, и для изучения зависимости выбранного свойства от факторов равновесия пользуются построением диаграммы на основании опытных данных. Возможности этого метода ограничены тем, что мы не в состоянии строить диаграммы выше трех измерений, и, следовательно, диаграмма может описать зависимость изучаемого свойства лишь от одного или двух факторов равновесия. Однако в большинстве случаев это оказывается достаточным для решения многих вопросов.

Наибольший интерес обычно представляют зависимости свойств системы от ее состава. В случае двухкомпонентных систем эти зависимости удобно изображаются с помощью плоских диаграмм, а в случае трехкомпонентных систем — объемными диаграммами. Более сложные системы изучаются реже. Для изображения зависимости их свойств от состава разработаны специальные приемы. Примерами диаграмм состав — свойство являются диаграммы состояния, описывающие зависимость температур начала кристаллизации от состава системы (рис. XIII, 2, 7, 8, 9, 10).

Сопоставление данных термического анализа, т. е. диаграмм состояния, показанных на рис. XIII, 2, 7, 8, 9, 10, с диаграммами, изображающими зависимость других свойств от состава, проливает свет на ряд дальнейших подробностей. Так, например, на рис. XIII, 13 показано, как зависят от состава бинарной системы SO_3—H_2O: температура (t) начала кристаллизации, вязкость (η) жидкой фазы при 35° С, плотность (d) при 15° С и удельное электросопротивление (ρ) при 25° С.

Составу 50% SO_3 и 50% H_2O, т. е. чистой H_2SO_4, отвечают четкие изломы на всех кривых состав — свойство. Это значит, что при всех указанных температурах ниже 50° С H_2SO_4 является индивидуальным не диссоциированным веществом. Эти изломы называются *сингулярными точками*.

Рассматривая максимумы кривых, отвечающие другим составам, можно отметить: 1) при кристаллизации других соединений $mSO_3 \cdot nH_2O$ все они находятся в расплаве в частично диссоциированном состоянии, 2) двум из максимумов температур кристаллизации, лежащих при 8,5 и 36° С, отвечают, правда не совсем точно, максимумы тоже несингулярного типа на кривых вязкости и удельного сопротивления. Это указывает на присутствие в жидкой фазе некоторого количества диссоциированных молекул химических соединений с отношениями $SO_3 : H_2O = 1 : 2$ и $2 : 1$. Максимум на кривой начала кристаллизации при —25° С на других кривых не отражается. Это можно объяснить большой разностью между температурами, при которых получены сопоставляемые кривые. Соединения в результате нагревания диссоциируют полностью.

Кривая плотности показывает, что только образованию наиболее устойчивого соединения H_2SO_4 отвечает сингулярная точка.

В основе теории современного физико-химического анализа лежат два принципа — принцип непрерывности и принцип соот-

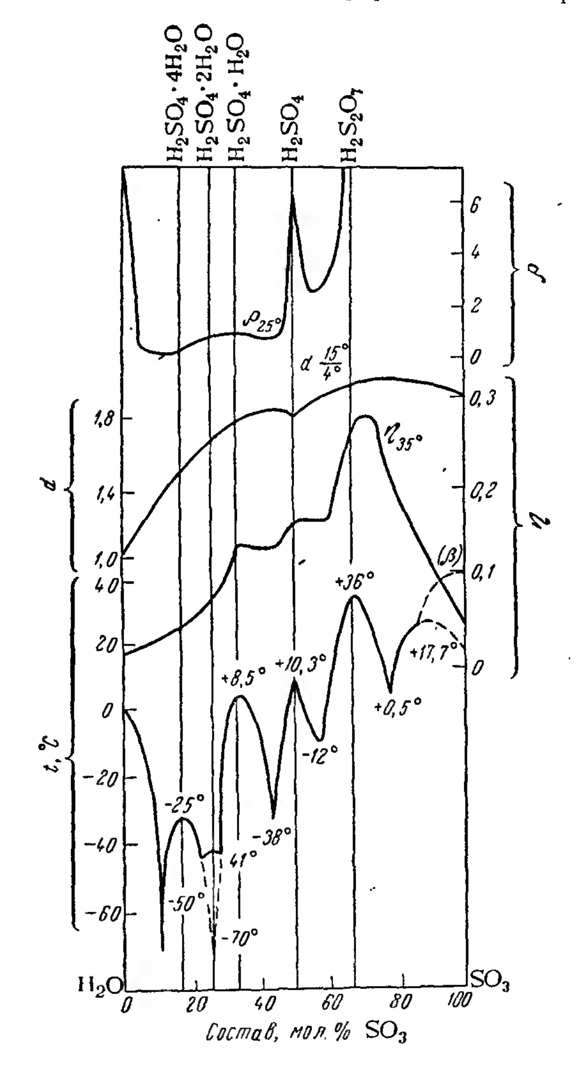


Рис. XIII, 13. Диаграмма состояния системы вода — серный ангидрид.

ветствия, с помощью которых, как показал Курнаков, необходимо проводить геометрический анализ получаемых химических диаграмм.

§ 9*. Принцип непрерывности

Принцип непрерывности формулируется следующим образом: при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных ее фаз изменяются непрерывно; при этом свойства системы, взятой в целом, изменяются тоже непрерывно, но при условии, что не возникают новые фазы и не исчезают наличные.

Так, например, непрерывным изменениям состава жидких и твердых растворов отвечают непрерывные изменения их свойств: плотности, электропроводности, давления паров и т. д.

С другой стороны, изменяя непрерывно давление и температуру, мы наблюдаем также непрерывное изменение физических свойств системы. В случае однокомпонентных систем, изменяя внешние условия соответственным образом, можно даже превратить газообразную фазу в жидкую так, чтобы свойства системы изменялись непрерывно (без скачков).

Появление новой фазы или исчезновение имеющейся фазы вызывает излом или остановку на кривой, изображающей зависимость изучаемого свойства от выбранного параметра равновесия. Так, например, при образовании жидкости из насыщенного пара давление в новой, теперь уже двухфазной, системе перестает зависеть от объема и на кривой $p=f(V)$ в некотором интервале значений V давление остается постоянным: горизонтальный участок изотермы I на рис. XII, 2 (стр. 340).

Удельная электропроводность системы зависит от ее состава, но при появлении новой фазы функция, выражающая эту зависимость, меняется и на кривой наблюдается излом.

Когда в какой-либо фазе переменного состава имеет место химическое взаимодействие между образующими ее веществами, свойства фазы изменяются непрерывно по мере постепенного накопления продукта реакции. Если при некотором составе вся фаза целиком превращается в этот продукт реакции, то во многих случаях на непрерывной кривой диаграммы состав — свойство появляется сингулярная точка. Таким образом, сингулярные точки позволяют обнаружить наличие индивидуальных химических соединений в непрерывном ряде составов сложных систем.

Необходимо иметь в виду, что образование индивидуального соединения может и не вызвать появления сингулярной точки на кривой состав — свойство, точно так же не всякий излом на кривой состав — свойство является сингулярной точкой; если излом при повторении исследования, например, при другой температуре оказывается смещенным и отвечает иному составу, то его нельзя рассматривать как признак образования индивидуального химического соединения. Поэтому наличие химического соединения можно считать доказанным только тогда, когда сингулярная точка, отвечающая одному и тому же составу, будет найдена на нескольких кривых, полученных независимыми методами, т. е. при исследовании нескольких различных свойств.

§ 10*. Принцип соответствия

Принцип соответствия может быть сформулирован следующим образом: каждому комплексу фаз, находящихся в данной системе в равновесии, соответствует на диаграмме определенный геометрический образ.

Для пояснения этой формулировки на рис. XIII, 14 дана уже рассмотренная выше диаграмма состояния с одной эвтектикой, причем у каждой точки, у каждой линии и на каждой плоскости помечено, какому комплексу фаз соответствует данный геометрический образ.

Одним из следствий этой общей зависимости является правило, что каждой твердой фазе на плоской диаграмме состояния отвечает своя кривая температур

начала кристаллизации. Так, на диаграмме рис. XIII, 2 (стр. 355) температурам начала кристаллизации кадмия отвечает кривая *dgl*, а температурам начала кристаллизации Bi — кривая *lrt*.

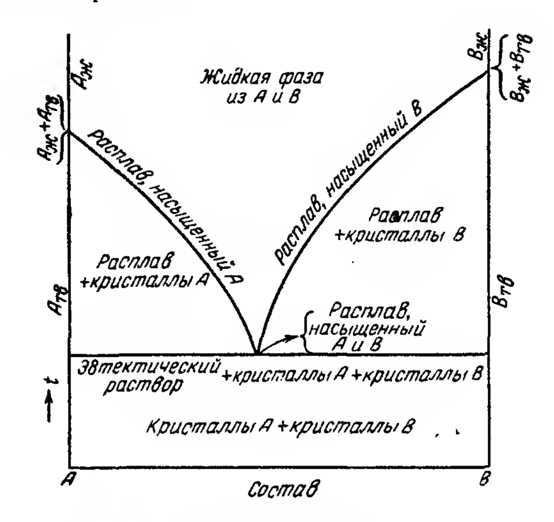


Рис. XIII, 14. Диаграмма, иллюстрирующая принцип соответствия.

На объемных диаграммах каждой кристаллической фазе отвечает не линия температур начала кристаллизации, а некоторая поверхность, например на рис. XIII, 1 (стр. 354) температуре начала выделения из расплава кристаллической фазы A отвечает поверхность *abfe* и т. д.

§ 11. Сингулярные точки

Проверяя принцип соответствия на диаграмме состояния двухкомпонентной системы с одним химическим соединением, видим, что он выполняется в случае образования химического соединения, которое при плавлении частично диссоциирует: кристаллическому химическому соединению, находящемуся в равновесии с расплавом, отвечает непрерывная кривая *bac* (рис. XIII, 7).

В случае же образования химического соединения, не диссоциирующего при плавлении, началу кристаллизации одного и того же химического соединения отвечают две независимые кривые *ba* и *ac*, пересекающиеся в сингулярной точке *a* (рис. XIII, 8). Чтобы устранить это противоречие принципу соответствия, Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный предложили считать кривые *ba* и *ac* ветвями одной и той же кривой, которая пересекает сама себя в точке *a* (рис. XIII, 15, *а*).

При такой трактовке принцип соответствия оказывается выполненным, так как кристаллам химического соединения соответ-

ствует только одна кривая, т. е. обе пересекающиеся ветви описываются одной и той же формулой.

Общую для двух ветвей формулу в принципе подобрать можно. Петля, которая описывается той же формулой, не может быть получена опытным путем. Но это не является недостатком предложенного объяснения, так как всякая формула, описывающая зависимость некоторого свойства от состава, всегда имеет смысл лишь в определенных пределах значений переменных. Мы можем, например, в подобную формулу подставить значение концентрации какого-либо компонента выше 100% или придавать концентрации отрицательное значение, и то и другое абсурдно с физической точки зрения, но и этим значениям будут отвечать некоторые отрезки кривой.

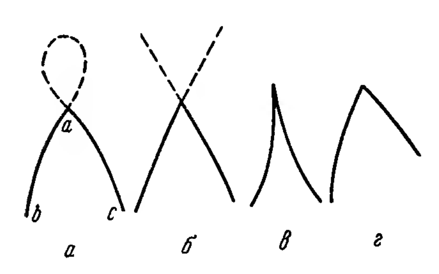


Рис. XIII, 15. Сингулярные точки: *а* — узловая точка; *б* — точка пересечения двух кривых, описываемых одним уравнением; *в* — точка возврата; *г* — угловая точка.

Кроме того, при данном значении переменного параметра решение уравнения может давать два и более значения изучаемого свойства. Физический смысл всегда имеет лишь одно из решений. Однако и остальные решения, если они не мнимые, можно нанести на график и получить соответствующие участки кривой.

В общем случае пунктирная часть кривой не должна обязательно замыкаться (рис. XIII, 15, *б*). Уравнение, описывающее ветви *ba* и *ac*, может выражать и совокупность двух пересекающихся кривых. Сингулярные точки могут быть также точками возврата (рис. XIII, 15, *в*) или угловыми точками (рис. XIII, 15, *г*).

Следует еще раз подчеркнуть, что не всякий излом на кривой состав — свойство является сингулярной точкой, т. е. точкой, указывающей на присутствие индивидуального химического соединения. Действительная сингулярная точка продолжает отвечать определенному составу, несмотря на изменение условий, например температуры или давления. Положение же точек излома, связанных с изменением числа фаз в системе, зависит от условий, при которых получается кривая состав — свойство.

ГЛАВА XIV

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ С ОГРАНИЧЕННОЙ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗАХ

§ 1. Системы из двух ограниченно растворимых жидкостей

В главе XIII рассматривались конденсированные двухкомпонентные системы, в которых имелась только одна фаза переменного состава, а именно жидкий раствор или расплав. При его кристаллизации выделялись индивидуальные вещества. В этой главе будут рассмотрены системы, способные образовать несколько фаз переменного состава.

Простейшим примером могут служить системы, составленные из двух взаимно ограниченно растворимых жидкостей. Эти системы состоят из двух фаз: насыщенного раствора второго компонента в первом и насыщенного раствора первого компонента во втором. Состав насыщенных равновесных растворов зависит от температуры и давления. Однако для заметного изменения взаимной растворимости двух жидкостей при постоянной температуре необходимо прибегать к довольно большим давлениям. Поэтому практическое значение имеет главным образом зависимость взаимной растворимости от температуры при постоянном давлении.

Диаграммы состояния некоторых систем из взаимно ограниченно растворимых жидкостей приведены на рис. XIV, 1. Каждой фигуративной точке всей системы, лежащей внутри заштрихованной области, например точке *a*, соответствуют две точки, отвечающие составам равновесных растворов, в данном случае точки *b* и *c*.

Во многих случаях соприкасающиеся жидкости остаются лишь частично взаимно растворимыми при всех изменениях температуры (рис. XIV, 1, *а*). Но в ряде систем, например вода — фенол (рис. XIV, 1, *б*), вода—триэтиламин (рис. XIV, 1, *в*) вода—никотин (рис. XIV, 1, *г*) и многих других, в определенной области температур жидкости оказываются неограниченно растворимыми одна в другой. Температура, при которой наступает неограниченная взаимная растворимость, называется *критической температурой растворимости*. Эти температуры на всех диаграммах рис. XIV, 1 отмечены буквой T'. При критической температуре растворимости точки *b* и *c* сливаются в одну точку, т. е. составы обоих слоев делаются одинаковыми.

Если кривая, ограничивающая область расслаивания, проходит через максимум (рис. XIV, 1, *б*), то температура *T′* называется ***верхней критической температурой растворимости.*** Если область расслаивания обладает минимумом (рис. XIV, 1, *в*), то температура *T′* называется ***нижней критической температурой растворимости.*** Существуют системы, дающие и верхнюю и нижнюю критическую температуру растворимости (рис. XIV, 1, *г*). Зависимость

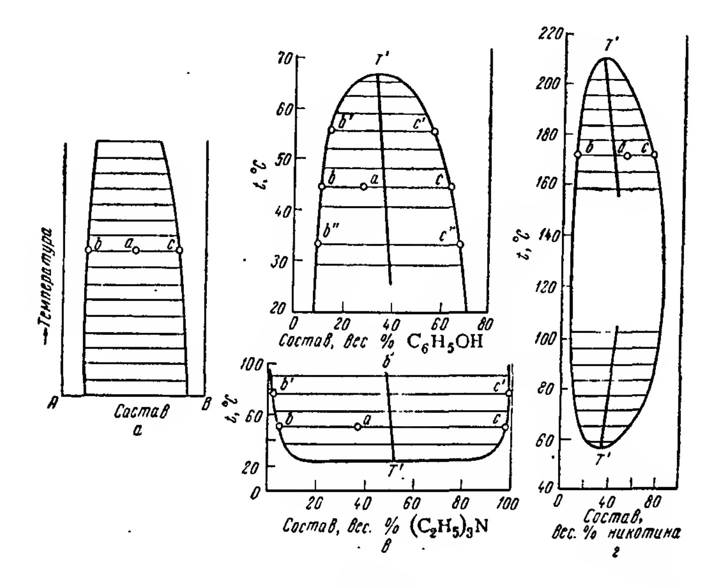


Рис. XIV, 1. Диаграммы состояния расслаивающихся жидких бинарных систем:

а — схема диаграммы ограниченно растворимых жидкостей; *б* — система вода — фенол с верхней критической температурой растворения; *в* — система вода — триэтиламин с нижней критической температурой растворения; *г* — система вода — никотин с верхней и нижней критическими температурами растворения.

взаимной растворимости жидкостей от строения компонентов смеси иллюстрируется рис. XIV, 2. В случае системы вода—вторичный бутиловый спирт намечаются как верхняя, так и нижняя критические точки взаимной растворимости компонентов; система вода—изобутиловый спирт дает только верхнюю критическую точку, а система вода—амиловый спирт критических точек растворимости не дает.

Первые систематические измерения взаимной растворимости двух жидкостей были проведены (1876—1884) В. Ф. Алексеевым. Им было установлено ***правило прямолинейного диаметра,*** согласно которому середины нод, соединяющих фигуративные точки равновесных растворов, например точки *b* и *c*, *b′* и *c′* и т. д. (рис. XIV, 1),

образуют прямую линию, проходящую через максимум или соответственно через минимум границы области расслаивания.

Правило прямолинейного диаметра является довольно грубым приближением и соблюдается лишь при условии, что состав выражается в весовых процентах. При переходе к мольным долям линия, проходящая через середины нод, уже не является прямой.

Когда фигуративная точка системы лежит в незаштрихованных областях плоских диаграмм (см. рис. XIV, 1), а также на границах заштрихованных областей расслаивания, система однофазна и обладает двумя степенями свободы. Если фигуративная точка системы лежит внутри области расслаивания, система состоит из двух фаз и обладает одной степенью свободы, так как задавшись температурой, мы тем самым определяем состав обеих равновесных фаз; задавшись же составом одной из фаз, мы этим определяем температуру, а следовательно, и состав второй фазы.

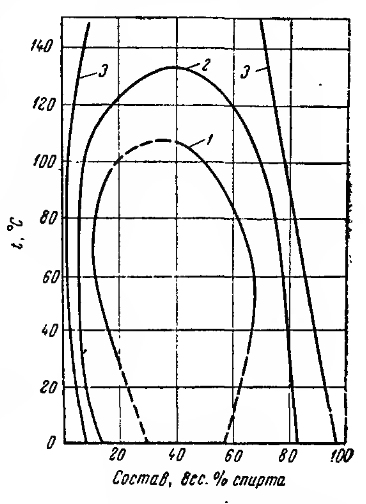


Рис. XIV, 2. Ограниченная взаимная растворимость воды и спиртов:

1 — вторичный бутиловый спирт; *2* — изобутиловый спирт; *3* — амиловый спирт брожения.

§ 2*. Давление пара над расслаивающимся раствором

Если два раствора различного состава находятся в равновесии, то химические потенциалы каждого из компонентов в обоих растворах и в паре должны быть одинаковы. Из этого следует, что оба равновесных раствора дают пар одинакового состава. Состав пара может лежать или между составами равновесных растворов, или вне этих составов, когда в паре один из компонентов, например *A*, представлен богаче, чем в каждом из растворов. При изменении температуры изменяется как состав обеих жидких фаз, так и состав и давление равновесного с ними пара.

Диаграмма, описывающая эту зависимость, изображена на рис. XIV, 3. Для обоих случаев изменение состава пара с повышением температуры изображается соответственно кривыми *xy* и *x′y′*. Необходимо подчеркнуть, что на диаграмме рис. XIV, 3 рассматриваются системы, содержащие насыщенный пар, и, следовательно, каждой температуре отвечает особое давление. Для того чтобы изобразить соответствующие величины давления, необходимо построить объемную диаграмму, откладывая давление по третьей оси. Таким образом, диаграмма рис. XIV, 3 представляет собой проекцию объемной диаграммы на плоскость температура — состав. Этим она отличается от диаграмм рис. XIV, 1 и 2, которые являются просто сечениями той же объемной диаграммы, относящимися к более высоким и в каждом случае строго определенным давлениям, при которых могут существовать только конденсированные фазы.

При ограниченной взаимной растворимости двух жидкостей кривые парциальных давлений паров принимают характерную форму. Схема зависимости

давлений пара от состава при постоянной температуре показана на рис. XIV, 4. Точкам α и β отвечают соответственно давления насыщенных паров А и В.

Кривые $\alpha\alpha'$ и $\beta\beta'$ показывают, как изменяются парциальные давления паров компонентов по мере изменения состава раствора. Так, например, пока добавки жидкости В к жидкости А невелики, парциальное давление пара А постепенно падает, довольно точно подчиняясь закону Рауля. Над растворами же, в которых А является лишь добавкой к веществу В, парциальное давление пара А подчиняется закону Генри. Иными словами, в обоих случаях парциальное давление пара А пропорционально концентрации А в растворе, только коэффициенты пропорциональности различны, поскольку жидкая фаза в первом случае состоит в основном из А, а во втором случае — в основном из В *. Той же закономерности подчиняется и парциальное давление пара компонента В. Опытные кривые парциальных давлений нанесены на рис. XIV, 4 сплошными линиями. Сплошные линии обрываются при концентрациях двух равновесных насыщенных растворов, составы которых равны x_A и x_B.

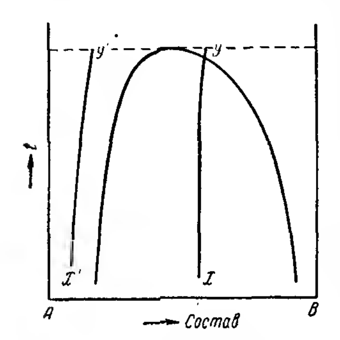


Рис. XIV, 3. Составы жидких и парообразной фаз при различных температурах.

Сопоставляя рис. XIV, 4 с рис. VI, 4, 5, 6, 8 (стр. 180 и сл.), мы видим, что в случае неограниченной взаимной растворимости компонентов парциальные давления их паров монотонно возрастают с увеличением мольной доли. В случае же ограниченной взаимной растворимости непрерывному ряду концентраций, лежащих между x_A и x_B, может отвечать лишь S-образная непрерывная плавная кривая парциальных давлений, проходящая через максимум и минимум (она нанесена пунктиром).

Гомогенные растворы (однофазные системы), концентрациям которых отвечают S-образные участки на кривых парциальных давлений, не могут существовать. В самом деле, вблизи состава x давление пара каждого из компонентов растет с уменьшением содержания этого компонента в растворе. Эта зависимость делает систему неустойчивой. При наличии S-образной формы кривых парциальных давлений может существовать ряд систем, состоящих из двух растворов различного состава, но с одинаковыми парциальными давлениями пара того или другого компонента над обоими растворами. Равновесными оказываются два таких слоя, которым отвечают одинаковые парциальные давления как первого, так и второго компонента.

Отрезки αc и βd описывают зависимость суммарного давления паров А и В от концентраций растворов. Так, например, над жидкостью состава P давление пара равно величине q, которая представляет собой сумму величин q_A и q_B.

Состав образовавшегося пара определяется отношением отрезков q_A и q_B. В масштабе рис. XIV, 4, *а* $q_A=24$ и $q_B=43$, следовательно, мольная доля A в паре равна $\frac{24}{24+43}=0{,}35$, а мольная доля B равна 0,65. Отмечая найденный состав пара P' на оси абсцисс, находим фигуративную точку смеси паров q', равновесной с жидкостью состава P. По этому способу строятся кривые αe и βe, которые описывают зависимость давления насыщенного пара над системой из ограниченно растворимых жидкостей от состава пара.

---

* Следует помнить, что рис. XIV, 4 является схемой и в реальных случаях прямыми могут оказаться лишь ничтожные крайние отрезки линий $\alpha\alpha'$ и $\beta\beta'$, отвечающие лишь очень незначительным добавкам А к В и В к А. В остальной своей части линии $\alpha\alpha'$ и $\beta\beta'$ могут резко отличаться от прямых.

Точка e отвечает составу пара, равновесного с обоими растворами состава x_A и x_B при данной температуре. С изменением температуры все кривые диаграммы смещаются, так как давление пара зависит от температуры. Кривая xy на рис. XIV, 3 и представляет собой ряд последовательных положений точки e (рис. XIV, 4, *а*) по мере изменения температуры.

Точка e отвечает наивысшему давлению, которым может обладать насыщенный пар, состоящий из компонентов А и В, при данной температуре. При более высоких давлениях равновесны лишь конденсированные системы, которые при давлениях и концентрациях, отвечающих области $cc'dd'$, распадаются на две жидкие фазы.

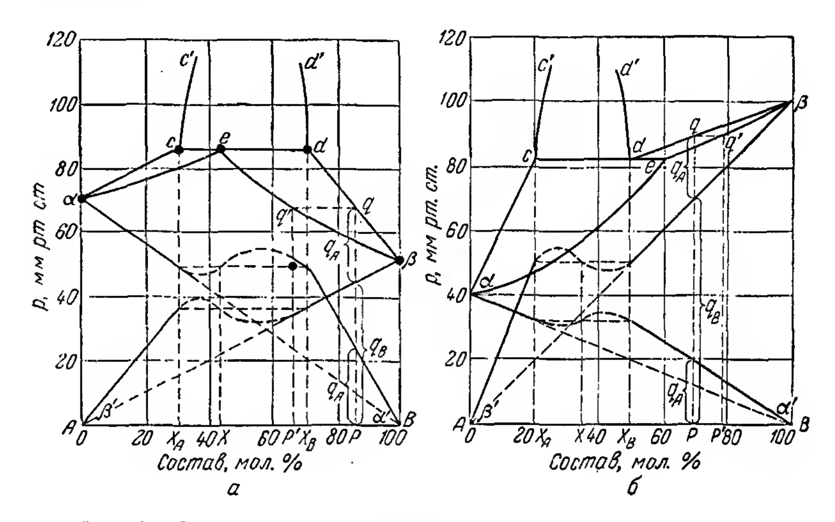


Рис. XIV, 4. Схема диаграммы давление насыщенного пара — состав расслаивающейся бинарной системы:

а — двум равновесным жидким фазам отвечает общий пар промежуточного состава; *б* — двум равновесным жидким фазам отвечает общий пар, в котором содержание компонента В больше, чем в жидких фазах.

На рис. XIV, 4, *а* представлена схема диаграммы для системы, в которой двум равновесным жидким фазам отвечает общий пар промежуточного состава. Подобная зависимость наблюдается, если давления пара обоих компонентов приблизительно одинаковы. Чем больше разница между давлениями пара компонентов, тем богаче пары более летучим веществом. В результате возможны случаи, когда один из компонентов представлен в паре богаче, чем в каждом из растворов. Диаграмма давление пара — состав подобной системы показана на рис. XIV, 4, *б*. Она строится совершенно так же, как диаграмма, показанная на рис. XIV, 4, *а*.

§ 3. Твердые растворы

Весьма часто выделяющаяся из раствора твердая фаза не представляет собой кристаллов чистого компонента или химического соединения, а состоит из двух или более компонентов, одновременно участвующих в образовании кристалла и равномерно распределяющихся в нем. Подобные образования называются *сме-*

шанными кристаллами или *твердыми растворами*. Последнее название подчеркивает, что здесь, как и в жидких растворах, мы имеем дело с однородной системой переменного состава.

При кристаллизации могут образовываться твердые растворы двух типов. К одному типу относятся твердые растворы, при кристаллизации которых атомы или молекулы растворяемого компонента размещаются в пустых местах решетки растворителя между ее узлами. Подобные системы называются *твердыми растворами внедрения*. Они могут образоваться лишь при условии, что размеры атомов или молекул растворяющегося путем внедрения вещества невелики. Так, в сплавах металлов диаметр атома растворяемого вещества обычно не превышает 0,6 диаметра атомов основного металла. По мере накопления внедряемого вещества устойчивость решетки растворителя уменьшается. Поэтому концентрация растворяемого вещества не может быть выше некоторого предела, т. е. имеет место ограниченная растворимость; с подобным случаем мы встречаемся, например, при растворении углерода в железе.

При кристаллизации твердых растворов другого типа атомы и ионы растворимого вещества располагаются в узлах кристаллической решетки вместо атомов или ионов растворителя. Получающиеся системы называются *твердыми растворами замещения*. Для образования подобных твердых растворов весьма важно, чтобы кристаллические структуры замещающего и замещаемого компонентов были достаточно близки и чтобы радиусы атомов или ионов компонентов различались не очень сильно. При этих условиях замещение не вызывает чрезмерных напряжений в кристаллической решетке и устойчивыми могут оказаться твердые растворы любого состава. Это значит, что компоненты бинарной смеси неограниченно растворимы один в другом, и можно получить непрерывный ряд твердых растворов от 0 до 100% каждого из компонентов. Примером может служить система $AgCl$—$NaCl$. Кристаллическая решетка обоих компонентов — кубическая гранецентрированная, длина ребра куба элементарной ячейки $AgCl$ составляет 5,560 Å, у $NaCl$ 5,628 Å; радиусы катионов соответственно равны 1,13 и 0,98 Å.

В некоторых кристаллических системах наблюдается как неограниченная, так и ограниченная растворимость компонентов. Переход от неограниченной растворимости к ограниченной происходит при изменении условий, например при охлаждении. При этом однородный твердый раствор превращается в смесь мелких кристаллов двух типов. Этот переход называется *разрывом сплошности*; он соответствует расслоению жидких растворов.

Необходимо подчеркнуть, что в твердом растворе внедренные или замещающие атомы располагаются в хаотическом беспорядке. О их равномерном распределении во всем кристалле можно говорить лишь в статистическом смысле, т. е. сопоставляя объемы, содержащие достаточно большое число кристаллических ячеек.

При выделении твердых растворов из жидкой фазы составы жидкости и кристаллов не совпадают, подобно тому, как не совпадают составы жидкого раствора и равновесного с ним пара. В связи с этим диаграммы состояния, описывающие равновесие в системах пар — жидкий раствор и жидкий раствор — твердый раствор, имеют общий характер.

§ 4. Твердые растворы, компоненты которых взаимно неограниченно растворимы

Непрерывные ряды твердых растворов образуются при кристаллизации многих систем. Их дают, например, следующие пары металлов: Au—Ag; Au—Pd; Ag—Pd; Cu—Pd, Cu—Ni; Cu—Au. Все они кристаллизуются в кубической гранецентрированной решетке; размеры куба ячейки изменяются от 4,07 до 3,52 Å, а радиусы атомов — от 1,24 до 1,44 Å.

Рассмотрим более подробно систему Au—Ag. Эти металлы относятся к одной подгруппе периодической системы и обладают близкими кристаллографическими характеристиками и ионными радиусами (соответственно 1,37 и 1,26 Å). Диаграмма состояния, описывающая кристаллизацию этой бинарной системы, представлена на рис. XIV, 5. Незаштрихованные поля диаграммы соответствуют одной фазе: верхнее — жидкой, а нижнее — твердой. Когда фигуративная точка системы лежит на линиях ликвидуса (см. стр. 356) или солидуса *, система состоит из одной фазы. Между линией ликвидуса и линией солидуса лежит область значений состава и температур, при которых каждой фигуративной точке всей системы, например точке *a*, отвечают две точки *b* и *c*, описывающие составы двух равновесных фаз, на которые распадается система. Соотношение между количествами этих фаз находится по правилу рычага.

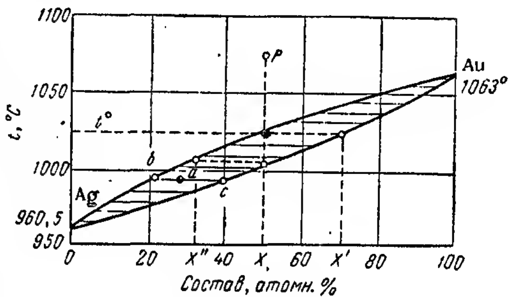


Рис. XIV, 5. Диаграмма плавкости системы золото — серебро.

При охлаждении системы, отвечающей фигуративной точке *p*, состав *x* раствора не меняется до температуры *t*° С. Дальнейшее

* *Линия солидуса* — кривая, отвечающая предельно нагретым твердым растворам.

понижение температуры обусловливает выделение твердого раствора, более богатого золотом, чем исходный расплав, жидкая фаза при этом обогащается серебром.

Система термодинамически устойчива в течение всей кристаллизации, если процесс охлаждения вести очень медленно. При этом ранее образовавшиеся кристаллы успевают за счет протекающей внутри их объема диффузии изменять свой состав так, чтобы сохранялось их равновесие с расплавом, состав которого постепенно меняется при охлаждении. При высоких температурах это достижимо, и состав кристаллов постепенно меняется от x' до x, а состав расплава от x до x''. При низких температурах процессы диффузии в твердой фазе настолько замедленны, что уже невозможно достичь выравнивания состава кристаллической фазы и постепенное охлаждение приводит к образованию и наслоению непрерывного ряда твердых растворов, все более богатых серебром *. Подобная неоднородная система термодинамически неустойчива.

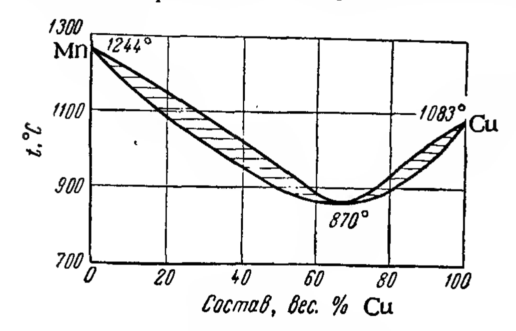


Рис. XIV, 6. Диаграмма плавкости системы марганец — медь.

При изучении равновесия между жидкими и твердыми растворами охлаждение расплавов ведется до появления первых небольших количеств кристаллической фазы. Зная состав ряда жидких растворов и равновесных с ними первых порций выделившихся кристаллов, можно построить линии ликвидуса и солидуса.

Твердые растворы, подобно жидким, могут давать смеси, аналогичные азеотропным (рис. XIV, 6). В твердых растворах возможны также переходы от ограниченной к неограниченной растворимости при соответствующих критических температурах.

§ 5. Твердые растворы, компоненты которых взаимно ограниченно растворимы

Весьма часто компоненты, взаимно неограниченно растворимые в жидкой фазе, обладают ограниченной растворимостью в твердом состоянии. В системах подобного рода возможны два типа соотношений между составами жидкого и выделяющегося из него твердого раствора. В первом случае из жидкой фазы, бо-

* Структура кристаллических образований, состав которых непрерывно изменяется от середины к наружной поверхности, называется *зональной*.

гатой компонентом A, выделяются кристаллы твердого раствора, еще более богатые компонентом A, а из жидкой фазы, богатой компонентом B, выделяются кристаллы, еще более богатые компонентом B. Во втором случае из жидких фаз любого состава выделяются кристаллы твердого раствора, всегда обогащенные одним и тем же компонентом, например компонентом A.

Диаграмма системы первого типа представлена на рис. XIV, 7. Область *I* отвечает жидкому раствору; области *II* и *III* — твердым

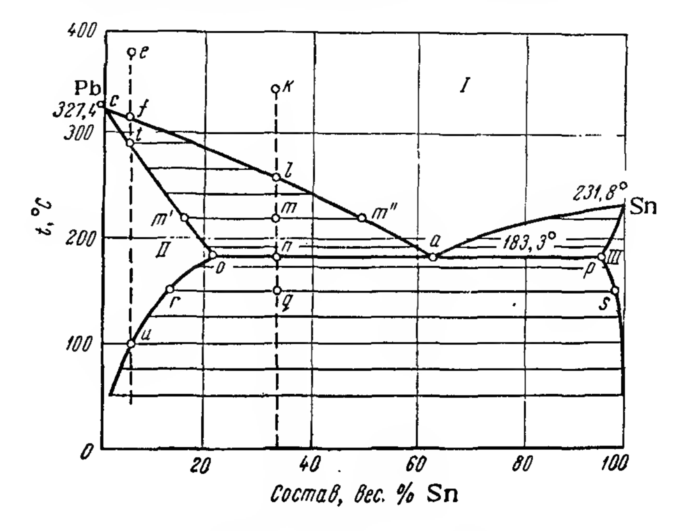


Рис. XIV, 7. Диаграмма плавкости системы свинец — олово.

растворам. В участках, заштрихованных нодами, система состоит из двух фаз. Для выяснения возможных превращений в системе рассмотрим равновесные состояния, через которые проходят при охлаждении два различных раствора.

По мере отвода теплоты от жидкого раствора, исходное состояние которого характеризуется фигуративной точкой k, температура понижается и фигуративная точка опускается. Точка l отвечает предельному охлаждению, при котором система еще однофазна; при дальнейшем охлаждении выделяется твердый раствор, состав которого меняется по линии солидуса co; состав равновесного с ним жидкого раствора меняется по линии ликвидуса ca. Таким образом, например, фигуративной точке всей системы m отвечают точки m'' и m' равновесных жидкого и твердого растворов. В момент достижения температуры, которой отвечает точка n, система состоит из жидкого раствора a и твердого раствора o.

Жидкий раствор a, как показывает диаграмма, может находиться в равновесии одновременно с двумя твердыми растворами o и p.

По аналогии с диаграммой рис. XIII, 2 подобный раствор называется жидкой эвтектической смесью. При дальнейшем отнятии теплоты из эвтектической смеси выделяются два твердых раствора *p* и o. Во время кристаллизации эвтектики имеются три фазы: расплав *a*, кристаллы *p* и кристаллы o. После окончания кристаллизации остаются две кристаллические фазы, каждая из которых представляет твердый раствор.

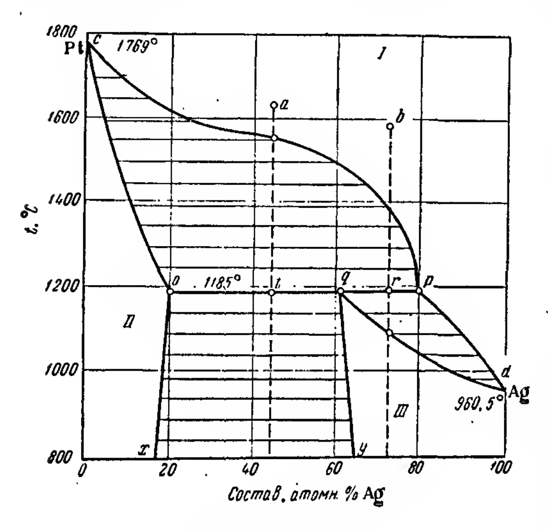


Рис. XIV, 8. Диаграмма плавкости системы платина — серебро.

При дальнейшем охлаждении смеси твердых растворов состав этих растворов изменяется. Так, точке *q* отвечает смесь твердых растворов *r* и *s*.

При охлаждении раствора, исходному состоянию которого отвечает точка *e*, система остается однофазной до температуры, соответствующей точке *f* включительно. При дальнейшем охлаждении образуются две фазы, подобно предыдущему случаю. При температуре, соответствующей фигуративной точке *t*, весь расплав затвердевает, и снова имеется одна равновесная фаза. Теперь это — твердый раствор того же состава, что и исходный жидкий раствор. Твердый раствор при дальнейшем охлаждении не изменяется, пока не будет достигнута температура его предельного охлаждения (точка *u*). При более низких температурах происходит разрыв сплошности твердой фазы, и равновесная система Pb—Sn снова оказывается двухфазной, т. е. представляет собой тонкую смесь кристаллов твердых растворов двух типов — олова в свинце и свинца в олове.

Диаграмма второго типа изображена на рис. XIV, 8. В этом случае при любом составе жидкого раствора состав выделяющегося твердого раствора обогащен платиной. Так же как и в предыдущем случае, система однофазна, когда ее фигуративные точки находятся в области *I* — жидкого раствора, в областях *II* и *III* — твердых растворов, на линиях ликвидуса *cp* и *pd*, на линиях солидуса *co* и *qd*, а также на границах области разрыва сплошности *ox* и *qy*. Фигуративные точки всей системы, лежащей внутри областей, заштрихованных нодами, отвечают двум равновесным фазам. Три равновесные фазы могут сосуществовать, когда фигуративная точка всей системы лежит на ноде *oqp*.

Система, отвечающая фигуративной точке *a*, будучи охлаждена до 1185° C (точка *t*), состоит из двух фаз, которым отвечают точки o и *p*. При дальнейшем отнятии теплоты начинается кристаллизация твердого раствора *q*, более бедного платиной, чем исходный расплав. Так как состав твердого раствора *q* лежит между составами твердого раствора *o* и жидкого раствора *p*, то на его образование расходуются обе эти фазы. В процессе кристаллизации твердого раствора *q* система состоит из трех фаз *o*, *q* и *p*. По окончании кристаллизации налицо снова две фазы — два твердых раствора, а именно остаток неиспользованной фазы o и фаза *q*.

Если охлаждать систему, отвечающую фигуративной точке *b*, то при достижении температуры 1185° C (точка *n*) опять получатся жидкая фаза *p* и твердая фаза o. При дальнейшем отнятии теплоты снова начинается выделение третьей фазы — твердого раствора *q* за счет фаз *p* и o. Но в данном случае система в целом богаче Ag, чем фаза *q*, поэтому ранее выделившийся твердый раствор o израсходуется полностью, а часть жидкого раствора *p* останется неиспользованной.

После исчезновения фазы o система снова делается двухфазной. Теперь отдача теплоты вновь сопровождается понижением температуры, причем состав жидкой фазы изменяется по линии ликвидуса, а состав твердой фазы — по линии солидуса. Дальнейшие изменения уже разобраны в предыдущих примерах.

§ 6*. Сплавы металлов и их соединений Интерметаллические соедииения

Расплавы металлов при застывании очень часто образуют твердые растворы, свойства которых изменяются непрерывно с изменением состава фаз. Характер зависимости свойств от состава может быть различным. Так, например, в сплавах золота с серебром коэффициент теплового расширения β и удельный объем *v* изменяются по прямой линии, соединяющей значения соответствующих констант каждого из компонентов, отложенные по соответствующим осям диаграммы (рис. XIV, 9). Изменения же остальных свойств, приведенных на этом рисунке, описываются плавными линиями, проходящими через максимум или минимум. Вид этих кривых характерен для твердых растворов металлов.

Механическая прочность твердых растворов металлов больше прочности их компонентов. Это объясняется тем, что всякое механическое воздействие стремится сдвинуть один относительно другого плоские слои атомов кристаллической решетки металла. В твердых растворах решетка деформирована. Поэтому она больше сопротивляется подобным сдвигам, и ее механическая устойчивость повышается.

Искажения структуры решетки затрудняют перемещение электронов внутри твердого раствора, и это приводит к уменьшению электропроводности, падению термоэлектродвижущей силы этих растворов. Именно искажением решетки объясняется то, что в твердых растворах до сих пор не обнаружена с достоверностью сверхпроводимость.

В тех случаях, когда застывший сплав представляет собой смесь двух фаз, каждая из которых является твердым раствором с особой кристаллической структурой, многие физические свойства твердого сплава представляют собой среднее арифметическое из соответствующих свойств каждой из фаз в отдельности. Зависимость этих свойств от состава выражается прямыми линиями.

Металлы могут образовывать не только твердые растворы, но и химические соединения, называемые *интерметаллическими соединениями*. Состав интерметаллических соединений большей частью не находится ни в какой заметной связи с валентностью образующих их металлов. Так, например, натрий с оловом может дать следующие соединения: $NaSn_6$, $NaSn_4$, $NaSn_3$, $NaSn_2$, $NaSn$, Na_4Sn_3, Na_2Sn, Na_3Sn, Na_4Sn. Индивидуальность интерметаллических соединений подтверждается тем, что они могут образовывать кристаллы с решетками определенных типов. Если интерметаллическое соединение в сочетании с тем или иным из его компонентов образует твердый раствор, то состав подобного раствора может изменяться непрерывно, и, следовательно, отпадает вопрос о подчинении всей системы в целом какому-либо стехиометрическому отношению. Но при этом следует подчеркнуть, что несмотря на произвольность их состава, подобные твердые растворы построены на базе кристаллической решетки, характерной для индивидуального химического соединения.

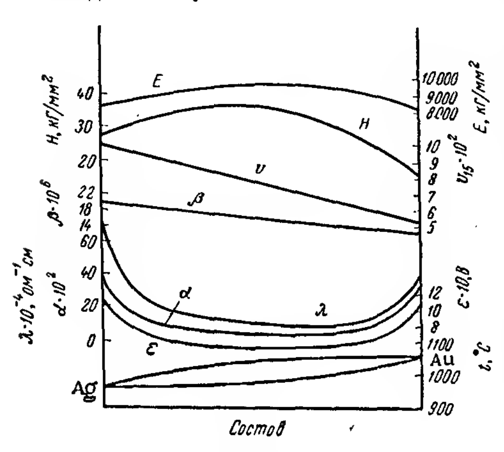


Рис. XIV, 9. Диаграмма зависимости свойств сплава золото — серебро от состава:

E — модуль упругости; *H* — модуль твердости; *v* — удельный объем (15° С); β — средний коэффициент теплового расширения (17 ÷ 444° С); λ — удельная электропроводность; α — температурный коэффициент электрического сопротивления (0 ÷ 100° С); ε — термоэлектродвижущая сила в паре со свинцом.

Свойства интерметаллических соединений резко отличаются от свойств образующих их металлов. Интерметаллические соединения обычно значительно тверже и гораздо более хрупки, чем исходные металлы. Соединения двухпластичных металлов, как, например, $NaHg_2$, Mg_2Cu, Mg_2Sn, Mg_2Pb, Au_2Cu и др., настолько хрупки, что легко растираются в порошок. Хрупкость соединений, образованных двумя пластичными компонентами, в данном случае металлами, объясняется тем, что пространственные решетки соединений гораздо сложнее решеток компонентов. Плоскости скольжения в подобных решетках либо не могут образоваться, либо появляются лишь при значительных напряжениях. При наличии подобной решетки кристаллические вещества не способны поддаваться пластической деформации.

Электропроводность интерметаллических соединений обычно меньше электропроводности компонентов. Если электропроводность одного компонента высока, а другого низка, то соединение обладает промежуточной электропроводностью.

В качестве примера диаграммы состояния системы, образующей интерметаллическое соединение, рассмотрим диаграмму состояния системы магний — серебро (рис. XIV, 10). Эти металлы образуют два химических соединения MgAg и Mg_3Ag. Первое из них плавится конгруентно, второе — инконгруентно. Сопоставим кривую плавкости системы Mg—Ag с кривой состав — электропроводность для твердых фаз при 25° С (рис. XIV, 10). Уже небольшие добавки

серебра к магнию, а также магния к серебру вызывают резкое понижение электропроводности, что видно по крутому падению кривой *2* в области твердых растворов со структурами α и δ. Химическому соединению MgAg отвечает максимум на кривой плавкости и сингулярная точка, в которой пересекаются две ветви кривой *2*. Это служит подтверждением, что MgAg действительно индивидуальное соединение. При добавках к нему магния или серебра электропроводность образующихся твердых растворов падает так же сильно, как и при добавках к чистым магнию или серебру.

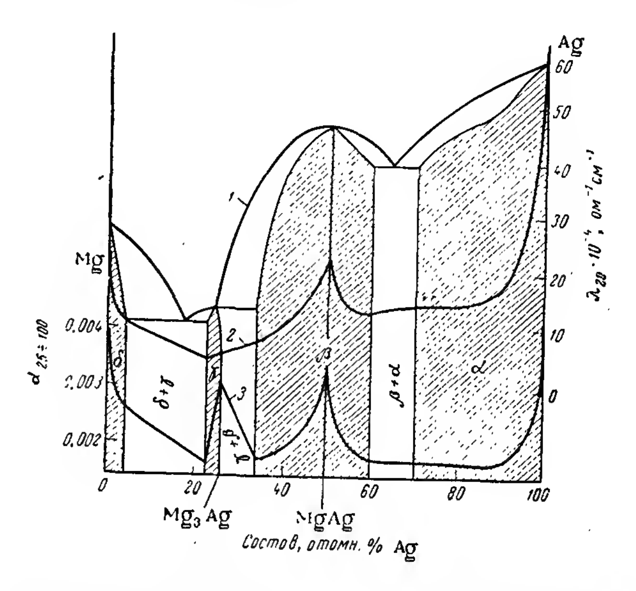


Рис. XIV, 10. Диаграмма состояния системы магний — серебро:

1 — кривая плавкости; *2* — электропроводность; *3* — температурный коэффициент электропроводности.

Второй сингулярной точки, отвечающей второму химическому соединению Mg_3Ag, на кривой *2* нет. Но зато на кривой *3*, описывающей зависимость температурного коэффициента электропроводности от состава, имеются две сингулярные точки, отвечающие каждому из химических соединений.

В области твердых растворов α, β, γ, δ зависимости состав — свойство описываются кривыми линиями. В точках перехода от однофазной структуры к двухфазной на обеих кривых видны изломы, указывающие на появление новой, не связанной с предыдущей, зависимости свойств от состава. Во всех двухфазных областях β+α, γ+β, δ+γ кривые *2* и *3* прямолинейны, т. е. в этих областях мы имеем две фазы постоянного состава, механически смешанные в различных соотношениях.

Для изучения сплавов и их соединений широко применяется метод исследования микроструктуры отполированной и протравленной поверхности металла в отраженном свете. Этот метод введен в практику горным инженером Н. П. Аносовым в 1831 году. Он позволяет выяснять, как зависит структура затвердевшего сплава от состава и от режима охлаждения, изучать связь между структурой сплава и его свойствами и сознательно искать пути получения сплавов с желательными свойствами.

§ 7. Дальтониды и бертоллиды

Образующиеся в сплавах химические соединения, подчиняющиеся стехиометрическим законам Дальтона, называются *дальтонидами*. Термин «дальтониды» можно распространить как на все химические соединения постоянного стехиометрического состава, так и на твердые растворы, для которых имеется сингулярная точка, отвечающая при различных условиях одному и тому же составу.

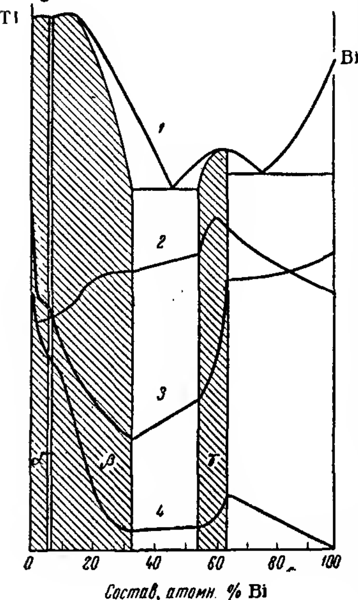


Рис. XIV, 11. Диаграмма состояния системы таллий — висмут:

1 — кривая плавкости; 2 — давление истечения; 3 — температурный коэффициент электрического сопротивления; 4 — электропроводность при 25° С.

Физико-химический анализ различных систем показывает, что во многих случаях максимумам на кривой плавкости не отвечают сингулярные точки на кривых, выражающих другие свойства системы. Так, например, на диаграмме состояния таллий — висмут (рис. XIV, 11), несмотря на наличие двух явно выраженных максимумов на кривой плавкости, на кривых состав — свойство не имеется ни одной сингулярной точки. Максимумы на кривой плавкости в подобных случаях являются иррациональными, т. е. не отвечают какому-либо простому стехиометрическому отношению компонентов и смещаются при изменении параметров (например, при изменении давления или концентрации третьего компонента). Таким образом, непрерывные ряды твердых растворов, образующих β- и γ-фазы, стоят на границе между химическими соединениями и растворами. Такие твердые растворы уподобляются химическому соединению, потому что их кристаллы обладают своей особой структурой, отличной от структур кристаллов исходных компонентов; с растворами же их сближает неопределенность состава. Курнаков назвал подобные вещества переменного состава *бертоллидами* в честь Бертолле, который считал, что химические соединения не обязательно должны удовлетворять простым стехиометрическим отношениям, и в общем случае являются системами переменного состава. Соединения же постоянного состава представляют собой частный, хотя и весьма распространенный, случай этих систем.

Курнаков предложил следующее объяснение образования бертоллидов. В случае иррационального максимума кривой плавкости фазу γ (рис. XIV,12) можно рассматривать как твердый раствор двух определенных химических соединений A_mB_n и A_pB_q с предполагаемыми точками плавления t_1 и t_2, но в чистом виде каждое из этих соединений неустойчиво. Фигуративные точки, отвечающие этим неустойчивым соединениям, лежат в областях более устойчивых двухфазных равновесных систем из твердых растворов α+γ и γ+β. В пределах же концентраций, охватываемых областью твердых растворов γ, химические соединения A_mB_n и A_pB_q совместно образуют устойчивую кристаллическую решетку. Максимуму на кривой плавления таким образом отвечает твердая азеотропная смесь этих соединений.

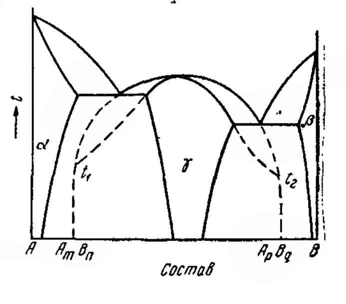


Рис. XIV, 12. Схема, поясняющая образование бертоллидов в случае иррационального максимума на кривой плавкости.

§ 8*. Процессы упорядочения в твердых растворах

Выше (стр. 367) уже отмечалось, что твердая фаза, после того как она образовалась путем кристаллизации расплава, может претерпевать дальнейшие изменения. В тех случаях, когда выделившиеся кристаллы индивидуального химического соединения представляют собой неустойчивую модификацию, дальнейшие превращения имеют место после достаточной выдержки при той же температуре. Если же полученные кристаллы термодинамически устойчивы, то дальнейшие превращения возможны лишь в результате изменения условий существования твердой фазы, например при дальнейшем понижении температуры или при изменении давления. Аналогичная картина наблюдается и в случае твердых растворов. При быстром охлаждении расплавов получаются термодинамически неустойчивые образования неоднородной структуры, которые переходят в термодинамически устойчивую однородную форму после достаточной выдержки при той же температуре. Но в твердых растворах возможен и другой процесс дальнейшего упорядочения структуры. Вполне однородный в статистическом смысле и термодинамически устойчивый твердый раствор иногда способен при дальнейшем охлаждении изменить свою кристаллическую структуру, образуя уже иную, но опять однофазную однородную систему. Пример подобного процесса встречается при охлаждении сплавов меди и платины различных составов (рис. XIV, 13).

При достаточно медленном охлаждении расплавов Pt—Cu различного состава получаются вполне однородные твердые растворы. Но в процессе охлаждения затвердевших систем, близких по составу к соединениям PtCu и $PtCu_5$, наблюдается дальнейшее изменение этих структур. В системе состава $PtCu_5$ при температуре 645° С из кристаллов с беспорядочно расположенными атомами платины и меди образуются кристаллы индивидуального соединения $PtCu_5$.

Таким образом, наблюдается переход от статистической однородности, когда по узлам геометрически правильной решетки атомы распределены в хаотическом беспорядке, к однородности кристалла индивидуального химического соединения, т. е. к геометрически правильной решетке, в узлах которой правильно чередуются образующие ее атомы. Это превращение протекает при

постоянной температуре и сопровождается тепловым эффектом, подобно фазовому переходу первого рода. Если общий состав твердого раствора близок к составу $PtCu_5$, но не совпадает с ним, то кристаллическая решетка тоже перестраивается, но эта перестройка протекает уже в некотором интервале температур. Кривые *ad* и *bc* показывают температуры начала и конца превращения твердых растворов различного состава, в которых таким образом получается лишь частично упорядоченная структура.

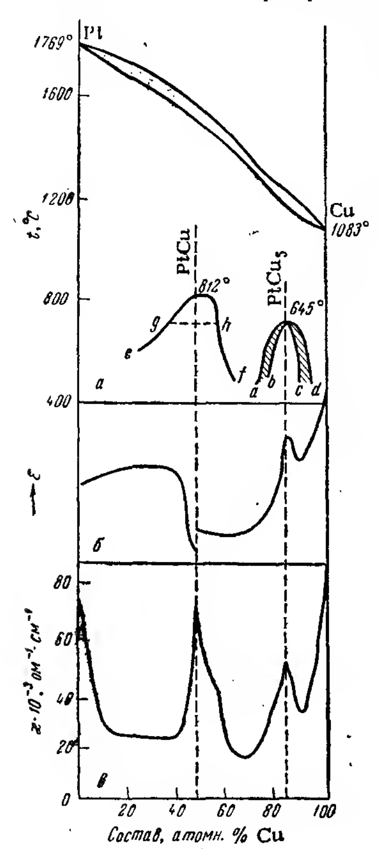


Рис. XIV, 13. Система платина — медь:

а — диаграмма плавкости; *б* — зависимость термоэлектродвижущей силы (в сочетании со свинцом) от состава; *в* — зависимость удельной электропроводности от состава.

При охлаждении твердых растворов состава PtCu также происходит перестройка кристаллической структуры, начиная с температуры 812° C. Но при этом составе и при близких к нему перестройка протекает при меняющейся температуре и не сопровождается тепловым эффектом. Поэтому ее следует считать фазовым переходом второго рода (см. стр. 135). Верхняя граница температурных интервалов превращения обозначена сплошной кривой *ef*, а нижняя граница — пунктирной линией *gh*.

При физико-химическом анализе твердых сплавов платины и меди составам PtCu и $PtCu_5$ отвечают ясно выраженные сингулярные точки на кривых зависимости термоэлектродвижущей силы от состава (рис. XIV, 13, *б*) и удельной электропроводности от состава (рис. XIV, 13, *в*). При температурах, превышающих соответственно 812 и 645° C, эти сингулярные точки исчезают.

Возникающие в процессе охлаждения твердых растворов более упорядоченные структуры называются *сверхструктурами.*

§ 9*. Диаграмма состояния системы железо — углерод

Большое значение в металлургии имеет диаграмма состояния системы железо — углерод, дающая возможность сознательно намечать пути исследований для создания различных сортов сталей и чугуна. Начало исследования системы железо — углерод было положено работами Н. П. Аносова 1831—1841 гг. и Д. К. Чернова 1868—1869 гг., которые установили, что сталь и чугун обладают кристаллической структурой. В качестве убедительного доказательства кристаллической структуры стали Чернов приводил мелкие и крупные разветвленные кристаллические образования — дендриты, находимые в медленно охлажденных стальных слитках. Чернов открыл превращения структур в твердом состоянии и разработал теорию закалки и отпуска сталей.

Современный вид диаграммы состояния железо—углерод представлен на рис. XIV, 14. В ее создании принимали участие многие отечественные и зарубежные исследователи. Диаграмма охватывает область составов от 0 до 6—7% углерода. Буквы, отмечающие различные точки диаграммы, приняты в качестве стандартных обозначений во всей научной литературе.

Чистое железо кристаллизуется в виде трех модификаций α, γ и δ, каждая из которых устойчива в своем интервале температур. Твердые растворы углерода в этих модификациях называются соответственно α-феррит, аустенит и δ-феррит. Модификации α и δ обладают одинаковой кубической пространственно центрированной решеткой и представляют собой, строго говоря, одну фазу; модификации γ является кубической гранецентрированной решеткой. Последний тип решетки допускает значительно большую растворимость углерода.

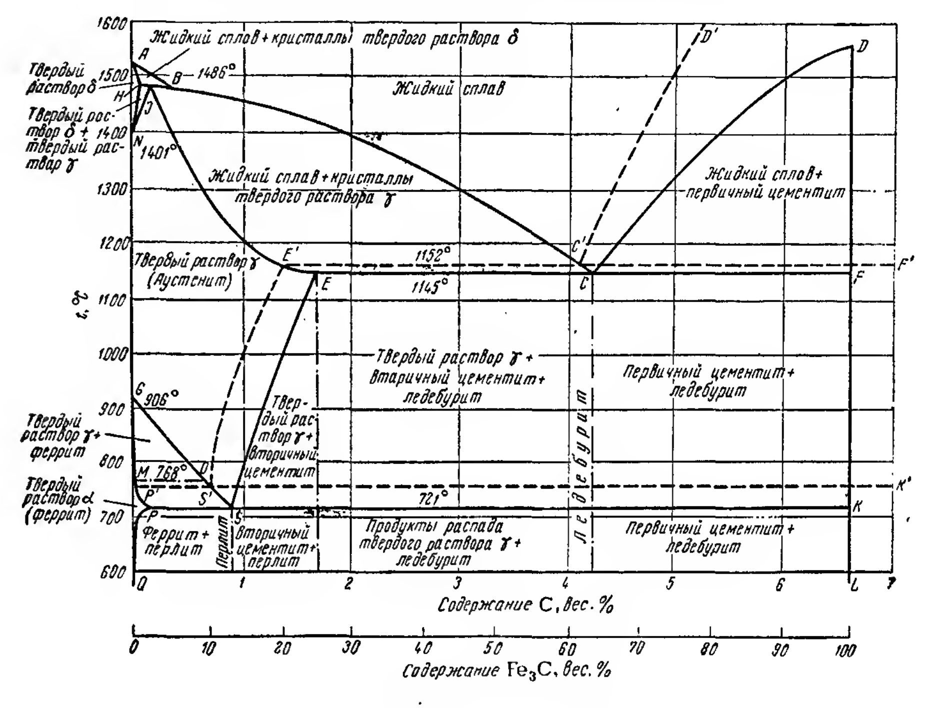


Рис. XIV, 14. Диаграмма состояния системы железо — углерод.

Превращения кристаллических модификаций в твердой фазе Чернов установил путем наблюдения за охлажденнем раскаленных стальных болванок. Охлаждаемая болванка, которая уже начинала темнеть, ярко вспыхивала, после чего снова начинала темнеть и далее охлаждалась уже равномерно. Свойства и строение стали, быстро охлажденной до вспышки и после вспышки, оказались различными.

Вспышки, наблюдавшиеся Черновым, отвечают превращениям, которые устанавливаются в настоящее время на основании изломов кривых охлаждения. Изломы наблюдаются при термическом анализе различных сплавов и после того, как вся масса затвердевает. Температуры превращения твердой фазы в системе Fe—C называются *критическими точками Чернова.*

Расплавы, содержащие от 0 до 1,75% углерода после быстрого охлаждения приблизительно до 1150° C, представляют собой однородный твердый раствор — *аустенит.* Из этих сплавов получается *сталь.* При содержании углерода более 1,75% после охлаждения до 1150° C, кроме твердого аустенита, имеется еще жидкая эвтектика, которая кристаллизуется при этой температуре, заполняя

тонкой смесью кристаллов пространство между кристаллами аустенита. Получающиеся при этом твердые системы представляют собой *чугун*. Эвтектика может кристаллизоваться двумя способами. При быстром охлаждении затвердевшая эвтектика состоит из кристаллов аустенита и неустойчивых кристаллов Fe_3C, называемых *цементитом*. При медленном охлаждении образуется смесь кристаллов аустенита и устойчивого графита. Температуры кристаллизации этих двух эвтектик и их составы неодинаковы. Устойчивой эвтектике отвечает точка C', а неустойчивой — точка C. Таким образом, система железо—углерод дает, в сущности говоря, две диаграммы состояния. Общий вид их одинаков, но они лишь частично накладываются одна на другую. Сплошными линиями принято изображать диаграмму, получаемую при участии неустойчивого цементита. Линии диаграммы железо—графит, не совпадающие с соответствующими линиями диаграммы железо—цементит, даются пунктиром. Чугун, содержащий цементит, называется *белым*, а содержащий графит — *серым*. При средней скорости охлаждения возможно одновременное образование обоих типов — такой чугун называется половинчатым.

Затвердевшая эвтектика из аустенита и цементита называется *ледебуритом*. Расплав, содержащий 4,3% C, может дать при застывании только ледебурит.

При охлаждении аустенита ниже 1150° C происходит его перекристаллизация. Из твердых растворов, содержащих менее 0,9% углерода, в первую очередь выделяется *феррит*, а из растворов, содержащих более 0,9% углерода, в первую очередь выделяется цементит, который называют вторичным цементитом. В обоих случаях состав остающегося твердого раствора приближается к эвтектоидной* точке S. В этой точке происходит одновременное выделение кристаллов феррита и цементита в виде тонкой слоистой смеси, называемой перлитом. Расплав, содержащий 0,9% углерода, при охлаждении может образовать чистый перлит, не содержащий ранее выделившиеся более крупные кристаллы феррита или Fe_3C.

Регулируя состав исходного расплава, скорость охлаждения и продолжительность выдержки при выбранных по диаграмме температурах, можно получать сплавы самых различных структур**. Если затем полученную систему закалить, т. е. очень быстро охладить, то все дальнейшие превращения сильно тормозятся и созданная структура сохраняется, хотя и является термодинамически неустойчивой. Это и есть путь получения различных сортов сталей. Следует добавить, что в процессе закалки могут образоваться еще различные, не упомянутые здесь неустойчивые кристаллы. Например, при очень быстром охлаждении аустенита получается мартенсит, который представляет собой феррит, пересыщенный углеродом. Возможность образования подобных систем еще больше усложняет разнообразие в структурах, а следовательно, и в свойствах сталей.

Мощным средством для создания разнообразных по качеству сталей являются добавки различных металлов, которые могут резко изменять разобранную диаграмму, вызывая, например, расширение или сокращение областей равновесного существования α, γ и δ растворов, смещая эвтектическую и эвтектоидную точки, приводя к полному исчезновению отдельных участков диаграммы за счет расширения других.

Диаграмма железо — углерод является первой фазовой диаграммой, использованной в металлургии. После того как было начато систематическое изучение фазовых диаграмм, развитие металлургии стало на прочную научную основу.

* *Эвтектоидной точкой* называется точка, отвечающая составу твердого раствора и температуре, при которых происходит распад твердого раствора с одновременным выделением кристаллов обоих компонентов системы или двух твердых растворов различного состава. Эта точка соответствует эвтектической точке на диаграмме, описывающей кристаллизацию жидкого раствора.

** Понятие структура в случае сплавов объединяет совокупность целого ряда свойств сплава, а именно: 1) микроструктуру: 2) состав фаз; 3) напряжения и искажения в кристаллической решетке каждой из фаз; 4) ориентацию кристаллов и т. д.

§ 10*. Диаграмма состояния системы медь — цинк

Примером диаграммы состояния двойной системы, более сложной, чем диаграмма железо—углерод, может служить диаграмма системы медь—цинк (рис. XIV, 15). Сплавы меди с цинком при затвердевании дают шесть твердых растворов различной структуры: α, β, γ, δ, ε и η. Твердые растворы β, δ, ε являются примерами бертоллидов. Заштрихованные области диаграммы отвечают двухфазным системам, образованным соответственно твердыми растворами α+β, β+γ, β′+γ, γ+δ и т. д. Медь и цинк дают только одно химическое соединение (дальтонид) Cu_2Zn_3.

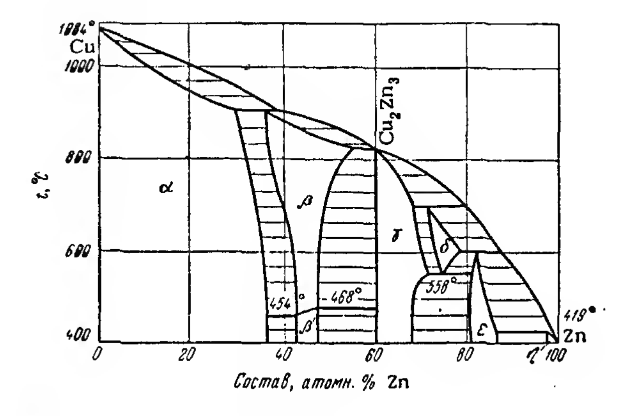


Рис. XIV, 15. Диаграмма состояния системы медь — цинк.

Каждый из твердых растворов обладает характерной окраской: α — красной, β — красновато-желтой, γ — серебристо-белой, ε — синевато-серой.

Техническая латунь представляет собой однофазный металл (α-раствор), содержащий 70% меди и 30% цинка. Латунь α-структуры поддается холодной обработке, но прокатывается при температуре красного каления с трудом.

Из расплавов с содержанием 40—50% цинка может быть получен β-раствор, пластичный при высоких температурах. Если система состоит из α- и β-фаз, то; как видно из диаграммы, по мере нагревания в смеси увеличивается содержание β-фазы, а при медленном охлаждении смесь снова обогащается α-фазой,.

Латунь с примесью β-фазы можно прокатывать, штамповать, волочить при температуре красного каления, и вместе с тем она хорошо поддается холодной обработке.

Диаграмма состояния медь—цинк объясняет, почему латунь, полученная при закалке после выдержки при различных температурах, обладает различными качествами. Так, например, если расплав, содержащий 40% цинка, закалить после медленного охлаждения до 880° C, то получается чистая β-фаза; закалка после охлаждения до температуры 650—454° C дает смесь α- и β-фаз; закалка после охлаждения ниже 454° C — смесь α- и β′-фаз.

§ 11*. Диаграмма состояния бинарной силикатной системы

С рядом весьма сложных диаграмм состояния приходится встречаться не только в случае сплавов металлов, но и при изучении силикатов, т. е. соединений, в состав которых входят группы (ионы) Si_mO_n. Окись кремния в сочетании с окислами различных других элементов образует ряд весьма разнообразных

систем, которые служат материалом для изготовления цемента, огнеупоров, керамики, стекол, катализаторов или подкладок для катализаторов. Изучению структур силикатов посвящено очень много работ, в которых используются разнообразные методы, в том числе и методы физико-химического анализа. Диаграммы состояния силикатных систем бывают очень сложны вследствие образования ряда промежуточных соединений из основных компонентов системы и вследствие способности многих соединений, а также и исходных компонентов

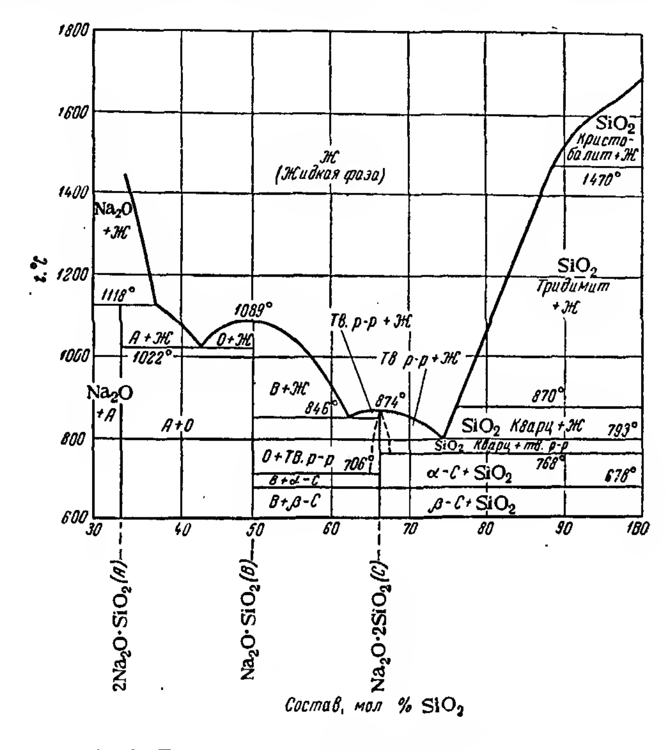


Рис. XIV, 16. Диаграмма состояния силиката окись натрия — двуокись кремния.

переходить по мере охлаждения от одной кристаллической модификации к другой. Кроме того, в силикатных системах нередко образуются твердые растворы.

Диаграмма состояния для сравнительно простой бинарной системы $Na_2O—SiO_2$ показана на рис. XIV, 16. Компоненты системы SiO_2 и Na_2O образуют три стехиометрических соединения $2Na_2O \cdot SiO_2$ (A), $Na_2O \cdot SiO_2$ (B) и $Na_2O \cdot 2SiO_2$ (C). Первое из них плавится инконгруентно, два других плавятся конгруентно. При кристаллизации расплавленного SiO_2 образуется кристаллический кристобалит, переходящий при охлаждении в тридимит и затем в кварц.

Из расплавов, близких по составу к соединению $Na_2O \cdot 2SiO_2$, это соединение выделяется в виде α-модификации, которая образует твердые растворы с $Na_2O \cdot SiO_2$ (при температуре выше 706° С) или SiO_2 (при температуре выше 768° С), в зависимости от того, которое из этих веществ имеется в избытке. Области твердых растворов обозначены на диаграмме пунктиром. Таким образом, при небольшом избытке $Na_2O \cdot SiO_2$ между температурами 874 и 846° С

система состоит из расплава и твердого раствора. Между температурами 846 и 706° С система состоит из твердого раствора и соединения $Na_2O \cdot SiO_2$. Ниже 706° С твердый раствор неустойчив; он распадается на составляющие его компоненты, и образуется система из кристаллических $Na_2O \cdot SiO_2$ и α-$Na_2O \cdot 2SiO_2$. Последний при дальнейшем охлаждении переходит в β-модификацию. В случае избытка SiO_2 твердый раствор устойчив до температуры 768° С. Превращения этой системы при дальнейшем охлаждении подобны только что рассмотренным.

При охлаждении расплавов, более богатых Na_2O, чем соединение $Na_2O \cdot SiO_2$, кристаллизуются лишь индивидуальные кристаллические соединения.

Левая часть диаграммы исследована не полностью.

В настоящее время многие диаграммы состояния силикатных систем, особенно более сложных трех- и четырехкомпонентных, известны лишь в отдельных интервалах состава, так как изучение их связано с большими трудностями, и исследователи часто концентрируют внимание на участках, имеющих наибольшее практическое значение.

ГЛАВА XV

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

§ 1. Общая характеристика диаграмм состояния трехкомпонентных систем

Для построения полной диаграммы состояния трехкомпонентной системы нужна система координат из пяти взаимно перпендикулярных осей, по которым можно было бы откладывать температуру, давление, мольные объемы различных фаз и мольные доли первого и второго компонентов, входящих в состав фаз. Осуществить подобную диаграмму невозможно. Проекция этой диаграммы на четырехмерное пространство в осях: температура, давление, мольные доли двух компонентов, тоже не может быть построена. Лишь после дальнейшего упрощения, приняв, например, давление постоянным, получаем возможность построить трехмерную диаграмму, отражающую зависимость состава и числа фаз в равновесных системах от исходного состава и от температуры при постоянном давлении. Мольные объемы при переходах от одной температуры к другой или при изменениях состава, конечно, тоже меняются, но на диаграмме в выбранных таким образом осях эти изменения не отражаются.

Очень часто для еще большего упрощения принимаются постоянными и давление и температура. В этом случае по мольным долям двух компонентов строится двумерная диаграмма. Двумерные диаграммы отражают различные состояния системы и фазовые переходы, наблюдающиеся только при выбранных значениях p и T.

При построении диаграммы состояния трехкомпонентной системы состав ее изображают (пользуясь специальными способами) на плоскости, а в направлении, перпендикулярном плоскости, откладывают температуру (давление принимается постоянным) или давление (постоянной принимается температура). Чаще пользуются первым вариантом, так как в большинстве случаев давление при изучаемых превращениях изменяется немного или остается постоянным, температура же колеблется значительно. Но иногда бывает необходимо изучить и влияние давления, например при исследовании геологических процессов.

§ 2. Способы изображения состава трехкомпонентных систем

Состав трехкомпонентной системы удобно изображать, пользуясь *треугольником Гиббса—Розебома* (рис. XV, 1). Вершины равностороннего треугольника отвечают содержанию в системе 100% каждого из компонентов A, B и C. Стороны треугольника позволяют описать составы двухкомпонентных систем A+B, B+C, C+A. Точки, лежащие внутри треугольника, описывают составы

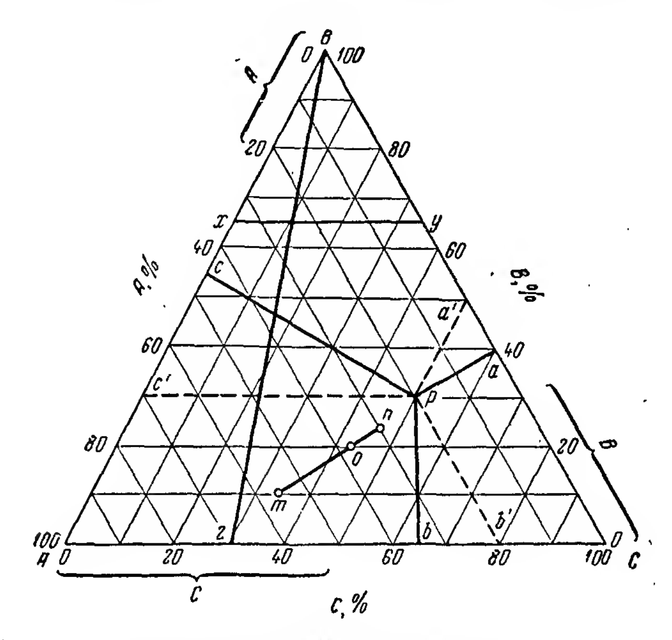


Рис. XV, 1. Треугольник Гиббса — Розебома для выражения состава трехкомпонентной системы.

трехкомпонентных систем. Метод определения состава, предложенный Гиббсом, основан на том, что сумма перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри равностороннего треугольника на каждую из сторон, равна высоте треугольника. Если принять, что длина всей высоты треугольника отвечает 100 мольным (или весовым) процентам, то состав тройной системы можно выразить с помощью длин вышеупомянутых перпендикуляров. При этом содержанию данного компонента будет отвечать длина перпендикуляра, опущенного на сторону, противоположную соответствующей вершине треугольника. Так, например, точка p отвечает составу: 20% компонента A (отрезок pa), 30% компонента B (отрезок pb) и 50% компонента C (отрезок pc).

Длина перпендикуляров оценивается с помощью сетки, покрывающей треугольник. Сетка состоит из трех групп прямых линий, причем прямые каждой из групп проведены перпендикулярно соответствующей высоте треугольника и делят эту высоту на 10 или 100 частей.

Розебом предложил для определения состава системы использовать отрезки трех прямых, параллельных сторонам треугольника и проходящих от данной точки до пересечения с каждой из сторон треугольника (эти отрезки нанесены на рис. XV, 1 пунктиром). Сумма построенных таким образом трех отрезков для любой точки внутри равностороннего треугольника равна длине его стороны. Для выражения общего состава системы по каждой из сторон треугольника откладывают процентное содержание одного из компонентов таким образом, чтобы одна из вершин отвечала 100% компонента A, другая — 100% компонента B и третья — 100% компонента C. Проекции отрезков pa', pb' и pc' соответственно на каждую из сторон треугольника BA, CB и AC дают процентное содержание каждого из компонентов.

Линии, параллельные одной из сторон треугольника, представляют собой геометрические места точек, соответствующих ряду смесей, с одинаковым содержанием одного из компонентов. Так, линия xy отвечает смесям, в которых содержание компонента B составляет 65%.

Линии, проведенные из вершин треугольника до пересечения с противолежащей стороной, являются геометрическими местами точек, соответствующих ряду систем, в которых отношение между содержанием двух компонентов остается постоянным. Так, например, линия Bz отвечает ряду смесей, в которых процентное содержание A и C относятся, как 7 : 3.

К треугольной диаграмме, так же как и к диаграмме бинарных систем, приложимо правило рычага. Если, например, точка o отвечает общему составу системы и система распадается на две фазы: первую состава m и вторую состава n, то количество первой фазы относится к количеству второй фазы, как длины отрезков $on : om$.

Составы трехкомпонентных систем в некоторых случаях изображают в прямоугольных координатах, что очень упрощает расчеты количеств отдельных фаз. Этот способ часто применяют для изображения состава раствора двух солей с общим ионом. Для построения прямоугольной диаграммы состав системы выражают не в мольных долях или весовых процентах всех трех компонентов, а числом молей или граммов каждой соли, приходящихся на 100 *моль* или соответственно на 100 *г* воды. При этом на оси абсцисс откладывают содержание одной соли, а по оси ординат — содержание другой соли. Начало координат соответствует чистому растворителю. Чистым солям отвечают точки, лежащие соответственно на осях абсцисс и ординат и бесконечно удаленные от начала координат.

§ 3. Объемная диаграмма состояния

Простейшая диаграмма состояния трехкомпонентной системы, основанием которой служит треугольник Гиббса, а на перпендикулярах, восстановленных из каждой точки треугольника, откладываются температуры фазовых превращений, изображена на рис. XV, 2.

Эта диаграмма описывает процесс кристаллизации в том случае, когда из расплава выделяются только чистые кристаллические компоненты системы. Боковые поверхности объемной диаграммы представляют собой три диаграммы состояния бинарных систем с одной эвтектикой, аналогичные диаграмме, показанной на рис. XIII, 2 (стр. 355). Температуры затвердевания этих трех эвтектик различны.

Точки, отвечающие началу выделения кристаллов каждого из компонентов A, B и C из тройных расплавов различного состава, образуют соответственно три кривые поверхности $Arop$, $Bpoq$ и $Cqor$. Если спроектировать границы op, oq и or между этими поверхностями на основание диаграммы, то их проекции $o'p'$, $o'q'$ и $o'r'$ разбивают треугольник Гиббса на три области. Из систем, составы которых отвечают области $A'p'o'r'$, в первую очередь выделяются кристаллы компонента A, из систем, составы которых отвечают другим областям, выделяются соответственно компоненты B и C.

Рассмотрим процесс охлаждения системы, отвечающей фигуративной точке S. Состав расплава не меняется, пока фигуративная точка всей системы не достигнет в процессе охлаждения точки S'. Эта точка лежит на поверхности $Arop$, отвечающей равновесию жидких фаз различного состава с твердой фазой A. В момент достижения точки S' система еще однофазна. При дальнейшем охлаждении система распадается на две фазы — кристаллический компонент A, фигуративная точка которого опускается от точки a' к вершине A' треугольного основания, и остаточный расплав, фигуративная точка которого перемещается по кривой $S'S''$, лежащей на поверхности $Arop$. Расплав при этом обедняется компонентом A, поэтому расстояние фигуративной точки до ребра AA' непрерывно возрастает. Расплав, отвечающий фигуративной точке S'', может находиться в равновесии с кристаллами двух компонентов A и B, а потому последующее охлаждение сопровождается одновременным выделением кристаллов A и B. Фигуративная точка расплава перемещается при этом по кривой $S''o$, представляющей

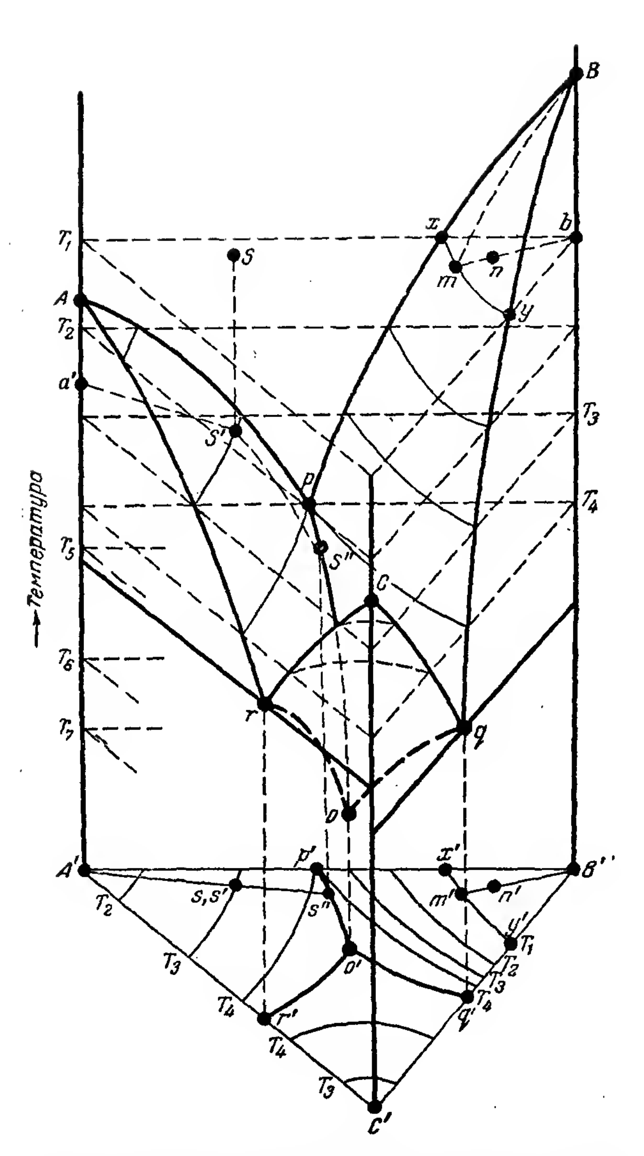


Рис. XV, 2. Объемная диаграмма состояния трехкомпонентной системы, образующей одну эвтектическую смесь.

собой часть кривой *po*. По мере понижения температуры и выделения твердых А и В расплав обогащается компонентом С. В точке *o* расплав находится в равновесии с кристаллами всех трех компонентов и представляет собой тройную жидкую эвтектику. Кристаллизация эвтектики происходит при постоянной температуре, отвечающей точке *o*, так как в процессе одновременного выделения кристаллов А, В и С состав расплава остается постоянным. Поскольку в процессе затвердевания давление постоянно и в равновесии находятся четыре фазы: расплав и три твердых компонента А, В и С, то $f=n+1-k=3+1-4=0$, т. е. система псевдононвариантна. Затвердевшая эвтектика является трехфазной системой.

В обычной работе пользуются проекциями объемных диаграмм на их основание. Подобные проекции представляют собой отображение на плоскость изотермических кривых на поверхности начала кристаллизации и пограничных кривых, например *po*, *ro* и т. д. Проекции получают совершенно так же, как это делают при вычерчивании географических карт: на картах нанесены горизонтали, отвечающие определенным высотам над уровнем моря, проекции же объемных диаграмм состояния представляют собой совокупность горизонталей, отвечающих определенным температурам. Пример подобного построения дан на рис. XV, 2.

Рассекая объемную диаграмму горизонтальными плоскостями T_1, T_2, T_3, T_4 и т. д., получаем на поверхностях начала кристаллизации кривые, отвечающие этим температурам. Проекции этих кривых на основание диаграммы образуют сеть горизонталей, позволяющую судить о рельефе поверхности и предсказывать последовательность выделения различных фаз при кристаллизации расплавов не хуже, чем с помощью объемной диаграммы. Так, мы видим, что фигуративная точка расплава s' лежит на горизонтали T_3 в области выделения кристаллов А. При дальнейшем охлаждении по мере выделения вещества А состав расплава смещается по прямой $s's''$, продолжение которой проходит через вершину A', так как отношение между количествами компонентов В и С при этом остается постоянным. В точке s'' начинается одновременное выделение компонентов А и В, а фигуративная точка расплава смещается от s'' вдоль пограничной кривой $p'o'$ к точке o', где состав расплава отвечает эвтектике.

Если нанести на треугольник Гиббса изотермы, относящиеся только к одной температуре, то получается сечение объемной диаграммы, по которому можно определить состав и количество фаз, образующихся при данной температуре из тройной смеси произвольного состава.

Рассмотрим, например, сечение, соответствующее температуре T_1 на рис. XV, 2 (рис. XV, 3)*. Фигуративной точке *m* системы,

* Обозначения точек на рис. XV, 3 соответствуют их обозначениям на рис. XV, 2.

лежащей на линии xy, а также точкам, лежащим в области $ACyx$, соответствует при этой температуре одна жидкая фаза переменного состава. Фигуративная точка n системы, которая, как видно из рис. XV, 2, расположена ниже поверхности кристаллизации, отвечает сосуществованию двух фаз, а именно: расплава и твердой фазы B. Этим фазам отвечают соответственно фигуративные точки m и B.

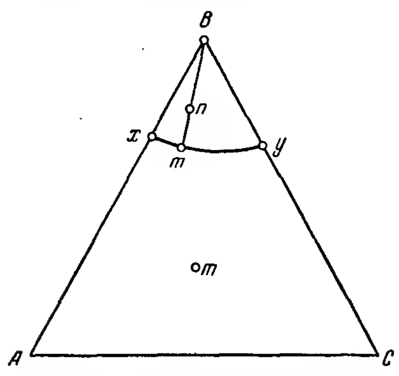


Рис. XV, 3. Сечение объемной треугольной диаграммы плоскостью, отвечающей температуре T_1.

Отношение между количествами твердой фазы и расплава находятся по правилу рычага:

$$\frac{\text{Количество твердой фазы B}}{\text{Количество расплава}} = \frac{mn}{nB}$$

Сечение объемной диаграммы плоскостью, отвечающей температуре более низкой, чем температуры плавления чистых компонентов, но более высокой, чем точка затвердевания эвтектики, например, плоскостью, отвечающей температуре T_5 (см. рис. XV, 2), дает диаграмму, изображенную на рис. XV, 4. Средняя часть ди-

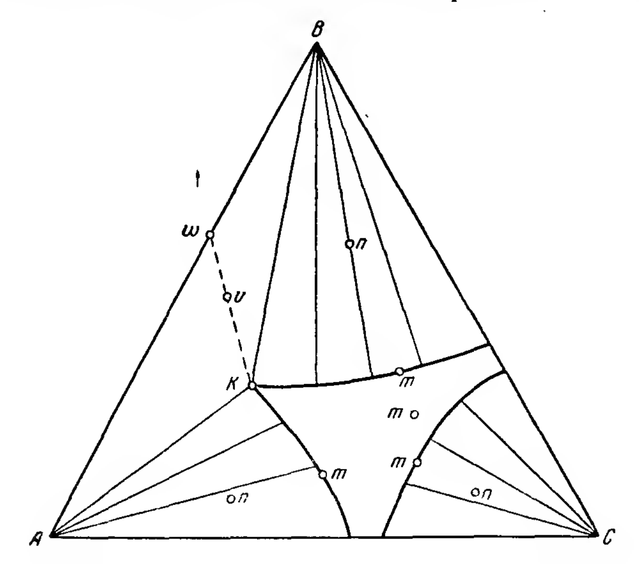


Рис. XV, 4. Сечение объемной треугольной диаграммы плоскостью, отвечающей температуре T_5.

аграммы отвечает жидкой фазе; во всех точках m система однофазна. В точках n система распадается на две фазы — кристаллы одного из компонентов и расплав.

Расплав состава k может находиться в равновесии одновременно с твердыми компонентами A и B. Благодаря этому любая точка внутри треугольника ABk отвечает равновесию трех фаз: двух твердых A и B и расплава состава k.

Количество расплава и твердых компонентов, находящихся в равновесии, можно определить по правилу рычага. Найдем, например, соотношение между количествами фаз в системе, которой отвечает точка v. Так как система распадается на жидкость и кристаллы, то прежде всего найдем соотношение между количествами жидкости и кристаллов. Проведя прямую vk до пересечения со стороной AB в точке w, найдем

$$\frac{\text{Общее количество кристаллов}}{\text{Количество расплава}} = \frac{vk}{vw}$$

Зная общее количество кристаллов, найдем количество каждого кристаллического компонента:

$$\frac{\text{Количество A}}{\text{Количество B}} = \frac{wB}{wA}$$

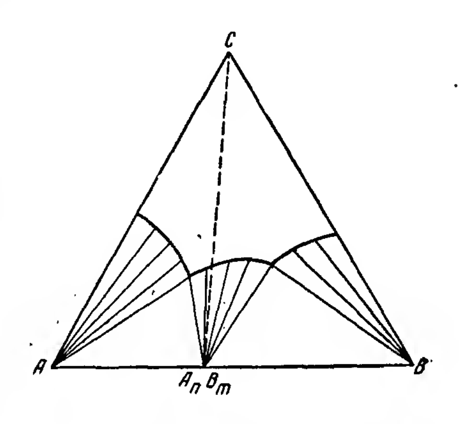


Рис. XV, 5. Треугольная фазовая диаграмма системы, в которой образуется одно двойное химическое соединение.

Из тройных систем очень часто кристаллизуются не только индивидуальные компоненты, но и их химические соединения. Рассмотрим, например, тройную систему A—B—C, в которой два компонента (A и B) образуют химическое соединение A_nB_m. В этом случае боковая сторона AB объемной треугольной диаграммы состояния представляет собой диаграмму двухкомпонентной системы, подобную изображенной на рис. XIII, 7 (стр. 363).

Если такую объемную диаграмму пересечь горизонтальной плоскостью, соответствующей температуре более низкой, чем точки плавления A, B и A_nB_m, но выше точек затвердевания эвтектик, то получается плоская диаграмма (рис. XV, 5). Эта диаграмма может быть разделена на два треугольника A, A_nB_m, C и A_nB_m, B, C. Каждый из этих треугольников описывает кристаллизацию соответствующей тройной системы, и к нему приложимо все, что было сказано при разборе рис. XV, 2, XV, 3 и XV, 4.

§ 4. Диаграммы растворимости двух солей с общим ионом

Рассмотрим фазовые равновесия в растворе двух солей с общим ионом*. На рис. XV, 6 представлена треугольная фазовая диаграмма системы AX—BX—H_2O, в которой A и B катионы, а X — общий анион. Система находится при постоянной температуре, допускающей существование как жидкого раствора, так и кристаллов AX и BX.

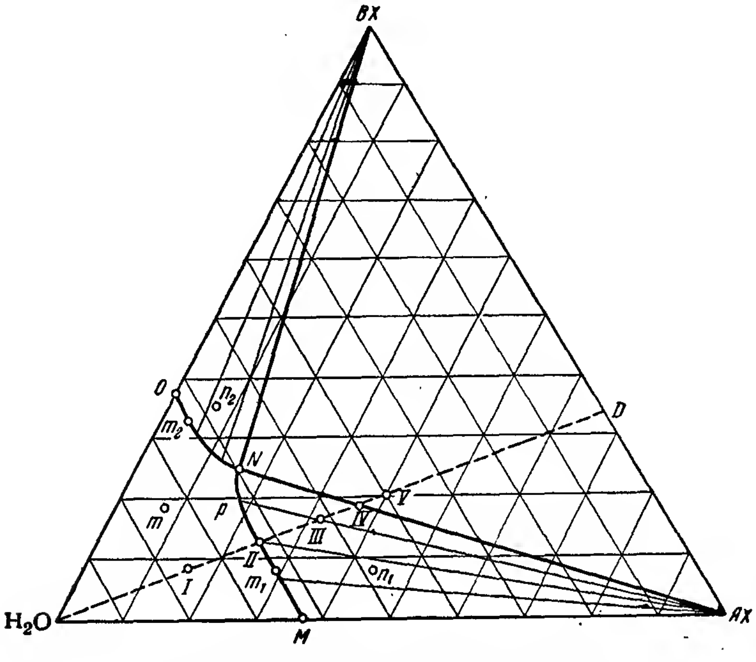


Рис. XV, 6. Треугольная фазовая диаграмма системы, состоящей из воды и двух солей с общим ионом.

Вершины треугольника отвечают чистым компонентам H_2O, AX, BX. В точке m имеется жидкий раствор, содержащий обе соли, но ненасыщенный относительно них. На линии MN, например, в точке m_1 раствор насыщен относительно соли AX, а на линии NO, например, в точке m_2 насыщен относительно соли BX. В точке N раствор насыщен относительно обеих солей. В точках n_1 и n_2 система состоит из двух фаз — насыщенного раствора и кристаллов соответствующей соли. В области $AX—BX—N$ сосуществуют насыщенный раствор и обе кристаллические фазы в различных соотношениях, зависящих от общего состава системы.

* Только при наличии общего иона такие системы являются трехкомпонентными, так как в противном случае между солями возможна реакция взаимного обмена и система оказывается уже четырехкомпонентной. Например, NaCl и KBr могут взаимодействовать по уравнению

$$NaCl + KBr = NaBr + KCl$$

и в уравнение равновесия входят концентрации четырех веществ, так что общее число (вместе с водой) составляющих веществ — пять. Поскольку имеется одно уравнение, связывающее равновесные концентрации, число компонентов равно четырем.

Та же диаграмма, но в прямоугольных осях, изображена* на рис. XV, 7. Рассмотрим, пользуясь прямоугольной диаграммой, процесс упаривания исходного раствора, которому отвечает точка I.

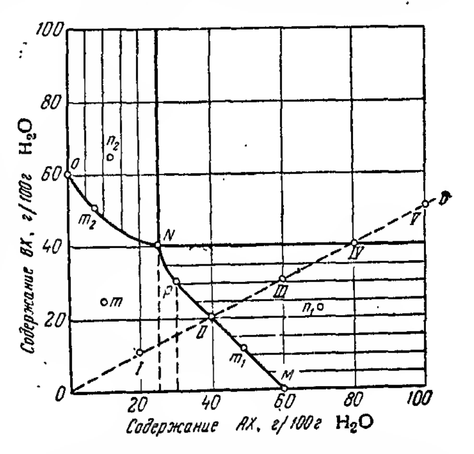


Рис. XV, 7. Прямоугольная фазовая диаграмма системы, состоящей из воды и двух солей с общим ионом.

В этом растворе на 100 г воды приходится 20 г соли AX и 10 г соли BX**. По мере упаривания концентрации обеих солей увеличиваются, но отношение между количествами имеющихся солей остается постоянным. Это значит, что точки, выражающие составы получающихся при упаривании растворов, должны лежать на прямой. В нашем случае это прямая $H_2O—D$. По мере упаривания фигуративная точка всей системы переходит из положения I в положение II. В этот момент система представляет собой раствор, насыщенный относительно AX, но ненасыщенный относительно BX. В 100 г воды этого раствора содержится 40 г AX и 20 г BX. При дальнейшем упаривании из раствора выпадают кристаллы соли AX и, например, точка III отвечает системе из насыщенного раствора и кристаллов AX. В этой системе на 100 г воды приходится 60 г AX и 30 г BX. Кристаллы AX находятся в равновесии с раствором p, в котором содержится на 100 г воды 30 г AX и 30 г BX; остальные 30 г AX находятся в кристаллическом состоянии. После удаления определенного количества воды раствор становится насыщенным по отношению к обеим солям (точка IV). При этом система состоит из раствора, в который входит 100 г воды, 25 г AX и 40 г BX, и из кристаллической соли AX (55 г). Последующее упаривание обусловливает

* На рис. XVI, 6 и XVI, 7 точки, отвечающие одинаковым состояниям, обозначены одними и теми же буквами.

** Эти значения находятся без всякого расчета непосредственно по сетке графика (рис. XV, 7).

выпадение кристаллов обеих солей, и состав раствора остается неизменным. Таким образом, например, фигуративной точке V отвечает система, состоящая из того же раствора, насыщенного относительно обеих солей (на 100 *г* воды 25 *г* AX и 40 *г* BX), и кристаллов обеих солей (75 *г* AX и 10 *г* BX).

Совершенно ясно, что составы систем, которым отвечают точки *I*, *II*, *III* и т. д., можно рассчитать, пользуясь и треугольной диаграммой; такой расчет нетруден, но еще проще сразу находить количества фаз, делая отсчеты по сетке диаграммы.

Рис. XV, 8. Треугольная фазовая диаграмма системы, состоящей из воды и двух солей с общим ионом.
Соль *AX* выделяется в виде кристаллогидрата.

Очень часто соль выделяется из водного раствора в виде гидрата; и таким образом кристаллизация соли неизбежно связана с захватом определенного количества кристаллизационной воды. На плоской треугольной диаграмме ($T = \text{const}$) составу кристаллогидрата $AX \cdot nH_2O$ в этих случаях отвечает точка, лежащая на стороне, соединяющей вершину чистой соли и вершину воды, например точка *R* на рис. XV, 8. Ненасыщенным растворам отвечает часть треугольника H_2O—*M*—*N*—*O*. Фазовые изменения в пределах треугольника H_2O—R—BX аналогичны только что рассмотренным (рис. XV, 6), с той разницей, что кристаллизуется не чистая соль, а ее кристаллогидрат.

Заштрихованная часть диаграммы представляет собой область трех кристаллических фаз $AX \cdot nH_2O$, AX и BX, взятых в различных соотношениях.

Необходимо иметь в виду, что полную диаграмму состояния трехкомпонентной системы соль—соль—вода, т. е. полную поверхность ликвидуса, в очень многих случаях получить невозможно, так как температура плавления солей часто превышает критическую температуру воды, с другой же стороны, многие соли при нагревании разлагаются раньше, чем достигнута температура их плавления.

В виде кристаллогидратов могут кристаллизоваться не только индивидуальные соли, например $AX \cdot nH_2O$, но и химические соединения двух солей с одноименным ионом, которые можно записать $p(AX) \cdot q(BX) \cdot r(H_2O)$. Если объемную треугольную диаграмму подобной системы пересечь плоскостью, соответствующей температуре более низкой, чем точки плавления индивидуальных

солей и кристаллогидратов, но более высокой, чем точки затвердевания эвтектик, то получаются плоские диаграммы, один из вариантов которых изображен на рис. XV, 9. Кристаллогидраты $p(AX) \cdot q(BX) \cdot m(H_2O)$ и $AX \cdot nH_2O$ обозначены на рисунке соответственно буквами *b* и *a*. Верхняя часть треугольной диаграммы может быть разбита на два треугольника (*a*—*b*—H_2O) и (*b*—*BX*—H_2O). Треугольники *I* и *II* в нижней части диаграммы отвечают полностью закристаллизовавшимся системам. Так, внутри треугольника (*a*—*b*—*AX*) налицо все три твердые фазы — *a*, *b* и *AX*. Треугольник *II* соответствует системам из твердых кристаллогидрата *b* и солей *AX* и *BX*. Стороны треугольников описывают двухфазные системы.

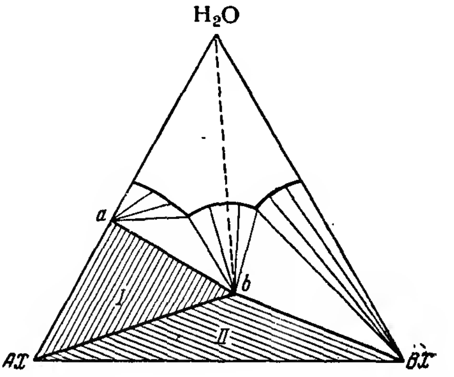


Рис. XV, 9. Треугольная фазовая диаграмма ($T = \text{const}$) системы, состоящей из воды и двух солей с общим ионом.
Соли образуют двойное химическое соединение. Одна из солей (*AX*), а также двойное химическое соединение выделяются в виде кристаллогидрата.

§ 5. Ограниченная взаимная растворимость трех жидкостей

Жидкие трехкомпонентные системы могут состоять из жидких веществ, как дающих растворы любого состава, так и взаимно ограниченно растворимых. В последнем случае на диаграмме состояния появляется область расслаивания. Фигуративной точке системы, лежащей внутри этой области, отвечают фазовые фигуративные точки двух растворов, на которые распадается система. Так же, как и в двухкомпонентных системах, взаимная растворимость трех компонентов зависит от температуры, и в некоторых случаях при соответствующей критической температуре наступает взаимная неограниченная растворимость всех трех компонентов. Область ограниченной растворимости может иметь различные очертания.

Диаграмма состояния, соответствующая простейшей системе, в которой компоненты A и C, а также B и C неограниченно взаимно растворимы, а компоненты A и B взаимно ограниченно растворимы, показана на рис. XV, 10. Составы двух жидких фаз, на которые распадается система, отвечающая, например, фигуративной точке *n*, могут быть определены только опытным путем. Это объясняется тем, что в данном случае невозможно графически найти направление нод, так как вся плоскость треугольника относится к одной и той же температуре.

По эмпирическому правилу Тарасенкова продолжения всех нод на диаграммах подобного типа во многих случаях пересекаются в одной точке. Одной из нод является отрезок pq стороны треугольника. Поэтому точка пересечения b всех нод лежит на продолжении одной из сторон треугольника. Определив составы хотя бы одной пары сопряженных растворов, например x и y, можно

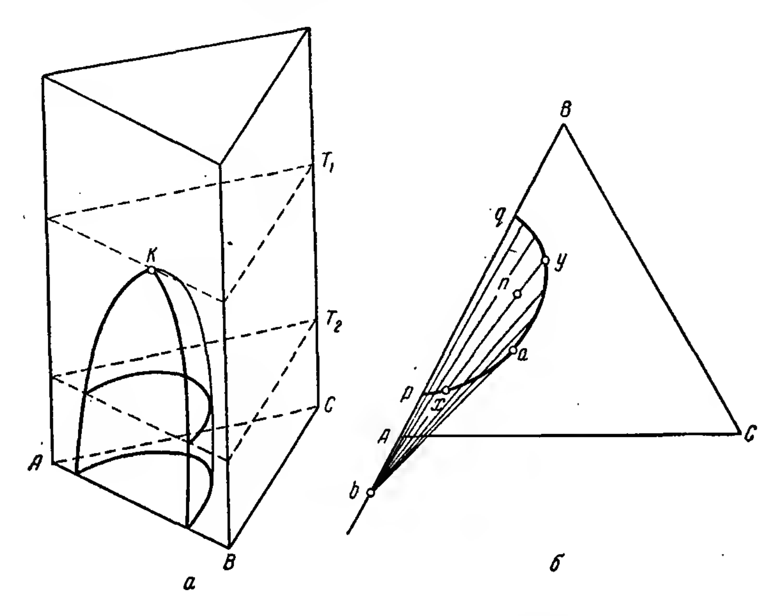


Рис. XV, 10. Диаграмма состояния жидкой трехкомпонентной системы с областью расслаивания:
а — объемная диаграмма; *б* — сечение объемной диаграммы плоскостью, соответствующей температуре T_2.

найти точку b и по ней построить систему нод для области расслаивания. Проведя из точки b касательную к кривой $pxyq$, получим точку a, отвечающую составу, при котором система становится гомогенной при данной температуре. Правило Тарасенкова соблюдается далеко не для всех систем.

Как видно из диаграммы, добавление третьего компонента может увеличивать или уменьшать взаимную растворимость компонентов бинарной смеси. Если вводимое вещество растворимо в обоих компонентах, то взаимная растворимость последних увеличивается. Например, при добавлении достаточного количества спирта к двухслойной системе вода — эфир наступает неограниченная растворимость. Наоборот, добавка вещества, нерастворимого в одном из компонентов, понижает их взаимную растворимость.

Это свойство бинарных систем может быть использовано в аналитических целях. Например, критическая температура растворимости абсолютного спирта и парафинового масла повышается от 92 до 97° С при добавлении к спирту 1% воды. Это позволяет определять небольшие примеси воды к спирту. Подобный метод применяется при анализе жиров, динамита и пр.

На рис. XV, 10 критическая точка растворимости k лежит в плоскости одной из боковых граней объемной диаграммы, но это лишь частный случай. Существуют системы, в которых критическая точка растворимости лежит внутри диаграммы на вершине некоторой куполообразной поверхности или в нижней точке перевернутого купола.

ГЛАВА XVI

ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ НА ОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

§ 1. Основные понятия

Любые гетерогенные процессы, например разложение или образование твердого химического соединения, растворение твердых тел, газов и жидкостей, испарение, возгонка и т. п., а также важные процессы гетерогенного катализа и электрохимические процессы, проходят через *поверхности раздела* твердое тело — газ, твердое тело — жидкость, твердое тело — твердое тело, жидкость — жидкость или жидкость — газ. Состояние вещества у поверхности раздела соприкасающихся фаз отличается от его состояния внутри этих фаз вследствие различия молекулярных полей в разных фазах. Это различие вызывает особые *поверхностные явления* на границе раздела фаз, например на границе жидкости с газом или с другой жидкостью действует *поверхностное натяжение.* Поверхностное натяжение определяет ряд важных свойств, например шарообразную форму пузырьков газа или капель жидкости (в туманах, эмульсиях, при распылении расплавленных стекол, при образовании новых фаз и т. п.).

В рассмотренных в предыдущих главах случаях гетерогенных равновесий поверхности раздела фаз были невелики, так что особенностями свойств вещества у поверхности раздела по сравнению со свойствами самих соприкасающихся фаз большой массы можно было пренебречь. Однако в тех случаях, когда поверхность раздела фаз велика, особенно в случае высокораздробленных (*высокодисперсных*) систем, отличиями свойств вещества у поверхности раздела пренебречь уже нельзя, и по мере увеличения поверхности раздела (увеличения *степени дисперсности*) эти отличия начинают играть в системе определяющую роль.

Поверхностные явления представляют большой теоретический и практический интерес. Изучая эти явления, можно судить об энергии и природе взаимодействия молекул. Практическое значение поверхностных явлений обусловлено тем, что вещества с высокоразвитой поверхностью весьма распространены в природе (например, в почвах, растительных и животных тканях) и широко используются в технике (например, наполнители резин и других пластических масс, пигменты, твердые смазки и многие другие

вещества, используемые в таких важных в химической промышленности процессах, как гетерогенный катализ или разделение, очистка и анализ газов и жидкостей). Поверхностные явления играют важную роль в полупроводниковой технике, металлургии электрохимии, при защите от коррозии, диспергировании различных материалов, при крашении, моющем действии, а также в устойчивости туманов и т. д.

Представим себе поверхность твердого тела на границе с газом. Внутри твердого тела частицы (атомы, ионы или молекулы), образующие его решетку, правильно чередуются в соответствии с кристаллической структурой, причем их взаимодействия уравновешены. Состояние же частиц, находящихся на поверхности, иное — их взаимодействия не уравновешены, и поэтому поверхность твердого тела притягивает молекулы вещества из соседней газовой фазы. В результате концентрация этого вещества на поверхности становится больше, чем в объеме газа, газ *адсорбируется** поверхностью твердого тела. Таким образом, *адсорбция* представляет собой концентрирование вещества на поверхности раздела фаз (твердая — жидкая, твердая — газообразная, жидкая — жидкая, жидкая — газообразная). Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*, а поглощаемое из объемной фазы вещество называется *адсорбатом.* Адсорбция из смесей связана с конкуренцией молекул различных компонентов. Например, при адсорбции из бинарного жидкого раствора увеличение концентрации у поверхности одного компонента (сильнее адсорбирующегося) приводит к уменьшению концентрации другого (слабее адсорбирующегося).

Адсорбент поглощает из объемной фазы тем больше вещества, чем больше развита его поверхность. Поверхность, приходящаяся на 1 *г* адсорбента, называется *удельной поверхностью.* Активные, т. е. хорошо поглощающие адсорбенты, обладают весьма большой удельной поверхностью. Величина удельной поверхности у разных адсорбентов может быть весьма различной. Непористые тела с удельной поверхностью от нескольких $м^2/г$ до сотен $м^2/г$ представляют пигменты и наполнители, например пигментная двуокись титана, аэросил — высокодисперсный кремнезем, применяемый в качестве наполнителя многих пластических масс и покрытий (его получают при действии воды на $SiCl_4$ при высоких температурах), сажи, используемые как пигменты и как наполнители резин. Еще большее увеличение поверхности связано обычно с наличием в твердом теле узких пор; примерами таких высокодисперсных пористых тел с удельной поверхностью до нескольких сотен и даже

* Слово *адсорбция* обозначает поглощение у поверхности тела в отличие от *абсорбции* — поглощения в объеме тела, например растворения газа в объеме жидкости.

до тысячи $м^2/г$ являются активный уголь, силикагель, пористые кристаллы цеолитов, применяемых в качестве молекулярных сит (поры молекулярных сит доступны для молекул небольших размеров и недоступны для больших молекул).

Явление адсорбции было открыто во второй половине XVIII века. Шееле в 1773 г. в Швеции и Фонтана в 1777 г. во Франции наблюдали поглощение газов углем, а Т. Е. Ловитц в 1785 г. в России наблюдал поглощение углем органических веществ из водных растворов. Явление адсорбции газов активным углем было использовано Н. Д. Зелинским при создании противогаза для защиты от отравляющих веществ, применявшихся во время первой империалистической войны, — в противогазе пары отравляющих веществ хорошо адсорбировались из тока воздуха активным углем. Разделение веществ на основе их различной адсорбируемости широко используется в настоящее время как в промышленности, так и для аналитических целей. Впервые возможность использования адсорбции смесей для их анализа была открыта М. С. Цветом в 1903 г. в Варшаве, который применил адсорбенты для разделения окрашенных биологически активных веществ и в связи с этим назвал этот метод *хроматографическим* адсорбционным разделением смесей. В настоящее время хроматографические методы широко используются для анализов сложных смесей и для автоматического регулирования технологических процессов (см. Дополнение).

§ 2. Типы адсорбционных взаимодействий

Взаимодействие между молекулами адсорбата и адсорбентом может иметь различный характер. Молекулярные силы, вызывающие отклонения свойств реальных газов от идеальных законов, действуют и при адсорбции. Это в основном так называемые *дисперсионные силы*, вызываемые согласованным движением электронов в сближающихся молекулах. Вследствие движения электронов даже молекулы с симметричным (в среднем) распределением электронной плотности обладают флуктуирующими (колеблющимися по направлению) отклонениями этой плотности от средней, т. е. флуктуирующими диполями, квадруполями и т. д. При сближении молекул движения этих флуктуирующих диполей, квадруполей и т. д. разных молекул перестают быть независимыми, что и вызывает притяжение. Эти силы называются дисперсионными потому, что флуктуирующие диполи вызывают явление дисперсии света. Часто имеют значение электростатические силы — *ориентационные силы*, проявляющиеся при адсорбции полярных молекул на поверхностях, несущих постоянные электростатические заряды (ионы, диполи), и *индукционные силы*, обусловленные появлением в адсорбирующихся молекулах дипольных моментов, наведенных зарядами поверхности, или появлением дипольных моментов в

адсорбенте, наведенных адсорбирующимися диполями. Все эти силы являются *силами притяжения* и при сближении молекул адсорбата с молекулами адсорбента уравновешиваются *силами отталкивания*, быстро увеличивающимися на коротких расстояниях.

Особенностью адсорбционных взаимодействий является то, что адсорбирующаяся молекула взаимодействует не с одним центром на поверхности адсорбента (ионом, атомом или молекулой, образующими его решетку), но со многими соседними центрами. При этом суммарное взаимодействие молекулы адсорбата со всем адсорбентом, обусловленное дисперсионными силами, всегда больше взаимодействия ее с одним центром адсорбента, а суммарное электростатическое взаимодействие может быть и меньше электростатического взаимодействия с одним центром адсорбента (если, например, диполь молекулы адсорбата, притягиваемый катионом решетки, испытывает отталкивание со стороны соседних с этим катионом анионов, образующих вместе с катионами знакопеременную поверхность адсорбента).

Особенностью адсорбционных взаимодействий, отличающей их от взаимодействия между молекулами в газах, является весьма тесное сближение молекул адсорбата с атомами, ионами или молекулами, образующими поверхность адсорбента. Вследствие этого взаимодействие между частицами адсорбата и адсорбента аналогично взаимодействиям в конденсированных средах, например в растворах, где расстояния между частицами также весьма малы. Поэтому явление адсорбции часто имеет много общего с молекулярной ассоциацией в жидкостях.

При адсорбции часто происходит образование *водородной связи* между молекулой адсорбата и соответствующими группами или ионами на поверхности адсорбента. Так, при адсорбции молекул воды, спиртов, эфиров, аминов и т. п. на адсорбентах, поверхность которых покрыта гидроксильными группами, например на силикагеле (высокополимерной кремнекислоте), в дополнение к неспецифическим дисперсионным и индукционным взаимодействиям происходит образование молекулярных комплексов с водородной связью. Такие более специфические взаимодействия проявляются также при адсорбции и других молекул с периферическим сосредоточением электронной плотности, например имеющих π-электронные связи, на поверхностях, несущих гидроксильные группы и катионы. Донорно-акцепторные взаимодействия часто проявляются при адсорбции молекул, обладающих электронодонорными или электроноакцепторными центрами, на адсорбатах, способных к такому взаимодействию, например на апротонных кислотных центрах, на полупроводниках соответствующего типа. При этом образуются обычно непрочные комплексы.

Наконец, между молекулой адсорбата и поверхностью адсорбента может возникнуть прочная химическая связь с образованием

нового поверхностного химического соединения. В этом случае говорят о *хемосорбции*. Примером хемосорбции является адсорбция кислорода поверхностями металлов. Хемосорбция с поверхности может распространиться и на объем адсорбента, переходя в обычную гетерогенную реакцию.

§ 3. Изотермы адсорбции газов. Уравнение Генри

Обычно поверхность активных адсорбентов неоднородна, что связано с особенностями их получения и строения (см. стр. 474 и след.). Неоднородность поверхности сильно усложняет трактовку явления адсорбции. Поэтому для получения простейших закономерностей обращаются к однородным поверхностям. Примером адсорбента с практически однородной поверхностью является сажа, прокаленная при температуре около 3000° С: поверхность ее частиц состоит в основном из базисных граней графита.

Равновесие вещества в газовой фазе и в адсорбционном слое на поверхности адсорбента подобно равновесию газа в поле тяжести, только роль гравитационного поля играет поле адсорбционных сил, очень быстро убывающих с расстоянием от поверхности адсорбента. При адсорбции газов образуется мономолекулярный адсорбционный слой; толщина слоя определяется размерами молекул адсорбата и их ориентацией у поверхности.

Адсорбционное равновесие можно рассматривать, как равновесие простейшего распределения:

молекула в газе $\rightleftarrows$ молекула на адсорбенте (адсорбционный комплекс)

Если поверхность адсорбента однородна, то концентрация вещества в адсорбционном слое на поверхности адсорбента везде одинакова. Если она равна c_a (и выражается, например, числом молей в единице объема адсорбционного слоя) и коэффициент активности в адсорбционном слое равен γ_a, а концентрация в газе c (моли в единице объема) и коэффициент активности в газе γ, то из общего закона распределения следует

$$\frac{c_a\gamma_a}{c\gamma} = K \qquad \text{(XVI, 1)}$$

или

$$c_a = K\frac{\gamma}{\gamma_a}\cdot c \qquad \text{(XVI, 1а)}$$

где K — константа равновесия, не зависящая от концентрации и постоянная при постоянной температуре. Это уравнение связывает концентрацию адсорбированного вещества в адсорбционном слое с его концентрацией в объемной газовой фазе при постоянной температуре и является поэтому уравнением изотермы адсорбции. В общем случае значения γ_a и γ зависят от концентрации, так что

изотерма адсорбции выражается кривой. При невысоких концентрациях в газовой фазе (при давлениях до 1 *атм*) $\gamma \approx 1$ и

$$c_a = K\frac{c}{\gamma_a} \qquad \text{(XVI, 1б)}$$

Однако, особенно в случае сильной адсорбции, концентрации в поверхностном слое даже при небольших концентрациях газа могут быть большими, так что $\gamma_a \neq 1$; $\gamma_a \approx 1$ только при малых значениях c_a. В этом случае концентрация в поверхностном слое прямо пропорциональна концентрации газа в объеме:

$$c_a = Kc \qquad \text{(XVI, 1в)}$$

Для идеальных газов концентрация газа равна $c = p/RT$, поэтому

$$c_a = \frac{K}{RT}\cdot p \qquad \text{(XVI, 1г)}$$

Полное количество адсорбата a, приходящееся на 1 *г* адсорбента, т. е. находящееся в объеме адсорбционного слоя $v_a = s\tau$ (где s — удельная поверхность, а τ — толщина этого слоя), равно

$$a = v_a c_a = s\tau c_a \qquad \text{(XVI, 2)}$$

и выражается, например, числом молей на 1 *г* адсорбента.

Количество адсорбата α, приходящееся на единицу поверхности адсорбента (поверхностная концентрация), составляет:

$$\alpha = \frac{a}{s} = \tau c_a \qquad \text{(XVI, 3)}$$

Оно выражается числом микромолей на 1 $м^2$ или числом молекул на 100 $Å^2$.

Из уравнений (XVI, 1в), (XVI, 1г) и (XVI, 2) получаем:

$$a = v_a Kc = v_a\frac{K}{RT}\cdot p \qquad \text{(XVI, 2а)}$$

Так как удельная поверхность данного адсорбента и толщина адсорбционного слоя при рассматриваемых условиях являются постоянными, то $v_a = \text{const}$, а следовательно

$$a = K_{a,\,p}p \qquad \text{(XVI, 2б)}$$

где $K_{a,\,p} = v_aK/RT$. Соответственно в расчете на единицу поверхности:

$$\alpha = \tau Kc = \tau Kp/RT = K_{\alpha,\,p}p \qquad \text{(XVI, 3а)}$$

Таким образом, **при малых давлениях газа величина адсорбции** a (на 1 *г* адсорбента) или α (на единицу его поверхности) **пропорциональна концентрации или давлению адсорбата в газовой фазе**. Это соотношение для адсорбции аналогично уравнению Генри для растворимости газа.

27 Зак. 1505

Уравнение (XVI, 1в), как и каждое из уравнений (XVI, 1г), (XVI, 2а), (XVI, 2б) или (XVI, 3а), является простейшим уравнением изотермы адсорбции. Оно называется *уравнением Генри для изотермы адсорбции,* а его константа — *константой Генри.*

В отличие от измеряемой на опыте величины a, зависящей от удельной поверхности адсорбента, величины концентраций c_a и α определяются лишь химической природой компонентов системы адсорбент + адсорбат (для данных p и T), т. е. являются величинами абсолютными. Эти *абсолютные величины адсорбции* для непористых или крупнопористых адсорбентов с поверхностью определенного состава являются физико-химическими константами.

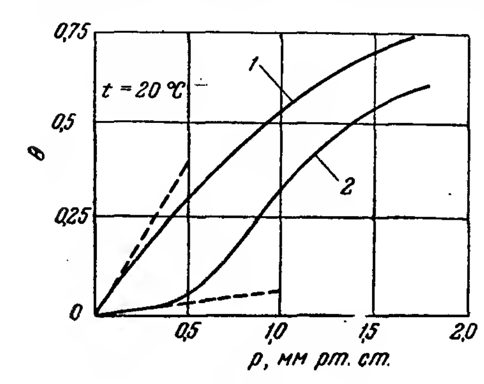


Рис. XVI, 1. Изотермы адсорбции на поверхности графитированной сажи в области невысоких заполнений θ поверхности и небольших равновесных давлений p в газовой фазе:
1 — бензола; *2* — четыреххлористого углерода.

Часто вместо концентрации удобнее пользоваться величиной θ, выражающей *степень заполнения* (или, просто, *заполнение*) поверхности данным адсорбатом:

$$\theta = \frac{c_a}{c_{am}} = \frac{a}{a_m} = \frac{\alpha}{\alpha_m} \qquad \text{(XVI, 4)}$$

где c_{am}, a_m и α_m — величины объемной концентрации поверхностного слоя, адсорбции и поверхностной концентрации, соответствующие *плотному заполнению поверхности* мономолекулярным слоем молекул данного адсорбата. Из определения (XVI, 4) и уравнений (XVI, 1г), (XVI, 2б) или (XVI, 3а) следует, что уравнение Генри для изотермы адсорбции может быть выражено через θ:

$$\theta = \frac{K}{c_{am}RT} \cdot p = \frac{K_{a,\,p}}{a_m} \cdot p = \frac{K_{\alpha,\,p}}{\alpha_m} \cdot p \qquad \text{(XVI, 5)}$$

т. е. заполнение поверхности «в области Генри» пропорционально давлению адсорбата в газовой фазе.

На рис. XVI, 1 показаны изотермы адсорбции при 20° С паров бензола и четыреххлористого углерода на графитированной при температуре около 3000° С саже, поверхность которой состоит в основном из базисных граней графита и поэтому весьма однородна. Из рисунка видно, что в области малых концентраций (давлений) газа изотерма адсорбции приближается к линейной, т. е. к уравнению Генри. Эти изотермы полностью обратимы, т. е. кривая десорбции совпадает с кривой адсорбции.

Отклонения от этого простейшего уравнения изотермы адсорбции, означающие, что коэффициент активности не равен единице, обусловлены в случае однородной поверхности адсорбента (как и соответствующие отклонения от уравнения Генри при распределении вещества между объемными фазами) силами взаимодействия между молекулами адсорбата в адсорбционном слое. Обычно это силы притяжения; при приближении к плотному заполнению поверхности они переходят в силы отталкивания.

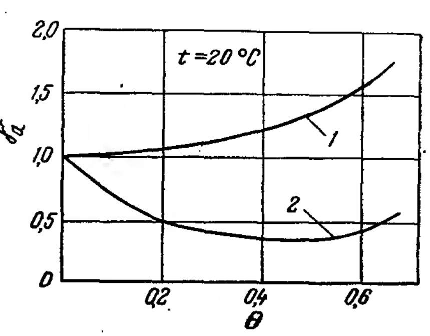


Рис. XVI, 2. Зависимость коэффициентов активности бензола (*1*) и четыреххлористого углерода (*2*) от степени заполнения поверхности графитированной сажи.

Коэффициент активности γ_a адсорбата в адсорбционном слое может быть вычислен по уравнению (XVI, 1б) и (XVI, 2б) или (XVI, 3а):

$$\gamma_a = K\frac{c}{c_a} = K_{a,\,p} \cdot \frac{p}{a} = K_{\alpha,\,p} \cdot \frac{p}{\alpha} \qquad \text{(XVI, 6)}$$

Константы равновесия K_a или K_α не зависят от концентрации. Их числовые значения могут быть определены из начальной части изотермы адсорбции на однородной поверхности (область Генри) по уравнениям (XVI, 2б) или (XVI, 3а). Отношения же p/a или p/α при разных давлениях должны быть определены из экспериментальной изотермы адсорбции в широком интервале значений p. На рис. XVI, 2 показаны зависимости γ_a от θ для бензола и четыреххлористого углерода на поверхности графитированной сажи, полученные из изотерм адсорбции, приведенных на рис. XVI, 1.

§ 4. Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра. Адсорбция смеси газов

Число мест на поверхности, на которых могут разместиться молекулы адсорбата, ограничено. Иными словами, концентрация c_a в мономолекулярном слое может быть повышена лишь до некоторого предельного значения c_{am}, при котором все места, пригодные для адсорбции данного вещества, уже заняты. Влияние этого фактора на вид изотермы адсорбции проще всего рассмотреть, предполагая, что молекулы адсорбируются только на свободных местах поверхности адсорбента, с которыми они образуют адсорбционный комплекс. Связь с адсорбентом может быть при этом химической или физической, но достаточно сильной для того, чтобы молекула не перемещалась вдоль поверхности. В этом случае наблюдается *локализованная* адсорбция в отличие от *нелокализованной,*

когда молекулы адсорбата могут свободно перемещаться вдоль поверхности адсорбента. Так как поверхность адсорбента состоит из атомов, ионов или молекул, то для перемещения молекулы вдоль поверхности необходимо преодолевать потенциальные барьеры (см. схему на рис. XVI, 3). Поэтому при низких температурах физически адсорбирующиеся молекулы преимущественно локализованы, а при высоких — не локализованы. Химически адсорбирующиеся молекулы локализованы.

Для вывода уравнения изотермы локализованной адсорбции рассмотрим химическую или квазихимическую (для локализованной физической адсорбции) реакцию

молекула газа + свободное место на поверхности адсорбента $\rightleftarrows$

$\rightleftarrows$ локализованный адсорбционный комплекс

Если пренебречь взаимодействиями адсорбат—адсорбат и влиянием образовавшихся адсорбционных комплексов на соседние свободные места, то константа равновесия этой реакции

$$K = \frac{\alpha}{p\alpha_0} = \frac{\theta}{p\theta_0} \qquad \text{(XVI, 7)}$$

где α_0 и $\theta_0 = \frac{\alpha_0}{\alpha_m}$ — поверхностная концентрация свободных мест и заполнение ими поверхности соответственно (предполагается, что каждое свободное место может образовать один адсорбционный комплекс).

Так как сумма занятых и свободных мест на поверхности равна общему числу мест на поверхности, то

$$\alpha + \alpha_0 = \alpha_m \qquad \text{(XVI, 8)}$$

или в соответствии с определением (XVI, 4)

$$\theta + \theta_0 = 1 \qquad \text{(XVI, 9)}$$

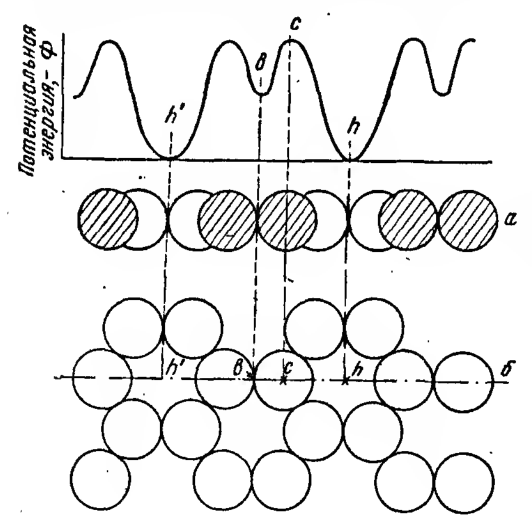


Рис. XVI, 3. Схема строения поверхности базисной грани графита:

а — разрез, *б* — план. Положение *c* соответствует наименьшей, а положения *h* и *h'* — наибольшей энергии адсорбции. Переход атома адсорбата из положения *h* в соседнее положение *h'* связан с преодолением потенциального барьера (минимального в положении *b*).

Вводя значение α_0 из выражения (XVI, 8) или значение θ_0 из выражения (XVI, 9) в уравнение (XVI, 7), получим:

$$K = \frac{\alpha}{p(\alpha_m - \alpha)} = \frac{\theta}{p(1-\theta)} \qquad \text{(XVI, 7a)}$$

откуда

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \qquad \text{(XVI, 10)}$$

$$p = \frac{\theta}{K(1-\theta)} \qquad \text{(XVI, 10a)}$$

$$\alpha = \frac{\alpha_m Kp}{1 + Kp} \qquad \text{(XVI, 10б)}$$

или, учитывая выражение (XVI, 4)

$$a = \frac{a_m Kp}{1 + Kp} \qquad \text{(XVI, 10в)}$$

Эти формулы выражают *уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра*. В соответствии с допущениями, сделанными при его выводе, это — уравнение локализованной адсорбции на однородной поверхности в отсутствие сил притяжения между молекулами адсорбата. Силы отталкивания учитываются тем, что одно место на поверхности адсорбента может быть занято только одной молекулой адсорбата, т. е. они принимаются не зависящими от значения θ и действующими лишь при непосредственном соприкосновении адсорбированных молекул друг с другом.

В области малых концентраций $Kp \ll 1$ и

$$\theta \approx Kp \qquad \text{(XVI, 11)}$$

$$\alpha \approx \alpha_m Kp \qquad \text{(XVI, 11a)}$$

$$a \approx a_m Kp \qquad \text{(XVI, 11б)}$$

т. е. величины заполнения поверхности или адсорбции пропорциональны давлению в газе. Следовательно, справедливо уравнение Генри (XVI, 5), (XVI, 2б) или (XVI, 3a). Таким образом, в области малых давлений уравнение Лэнгмюра переходит в уравнение Генри*.

Если же концентрация настолько велика, что (при больших K) $Kp \gg 1$, то в знаменателе правой части уравнений (XVI, 10), (XVI, 10б) и (XVI, 10в) можно пренебречь единицей; при этом

$$\theta \to 1;\ \alpha \to \alpha_m \ \text{ и } \ a \to a_m \qquad \text{(XVI, 12)}$$

Таким образом, вначале адсорбция растет пропорционально концентрации или давлению газа, но постепенно этот рост замедляется,

---

* Связь между константой K уравнения Лэнгмюра (которую удобнее здесь обозначить через $K_{\theta,p}$) и константами $K_{a,p}$ и $K_{\alpha,p}$ уравнения Генри можно получить, сопоставляя уравнения (XVI, 2б) и (XVI, 3a) с уравнениями (XVI, 11б) и (XVI, 11a):

$$K_{\theta,p} = \frac{K_{a,p}}{a_m} = \frac{K_{\alpha,p}}{\alpha_m}$$

Величины a_m, α_m и c_{am}, выражающие предельную адсорбцию, при постоянной температуре постоянны.

и при достаточно высоких концентрациях газа наступает насыщение поверхности мономолекулярным слоем адсорбата. Этой форме изотермы близка изотерма адсорбции бензола на поверхности графитированной сажи, представленная на рис. XVI, 1.

Уравнение Лэнгмюра, например (XVI, 10в), можно привести к линейному виду:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_m K} + \frac{1}{a_m} \cdot p \qquad \text{(XVI, 13)}$$

или

$$\frac{a}{p} = K a_m - K a \qquad \text{(XVI, 13а)}$$

или

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_m K} \cdot \frac{1}{p} \qquad \text{(XVI, 13б)}$$

Графики зависимости p/a от p, или a/p от a, или $1/a$ от $1/p$ в случае применимости уравнения Лэнгмюра дают прямые линии. Отсекаемые на оси ординат отрезки и наклоны этих прямых позволяют определить константы уравнения Лэнгмюра a_m и K. На рис. XVI, 4 показан пример такого спрямления изотермы адсорбции бензола на поверхности графитированной сажи (в области преимущественно мономолекулярного заполнения).

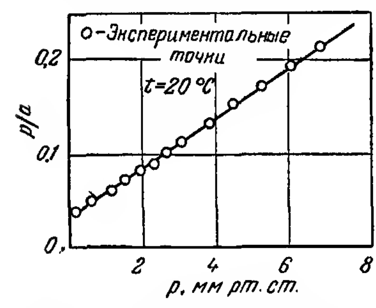


Рис. XVI, 4. Изотерма адсорбции бензола на поверхности графитированной сажи (см. рис. XVI, 1) в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра (p_s — давление насыщенного пара).

Величину a_m, т. е. количество адсорбата (*моль/г* адсорбента), покрывающее поверхность адсорбента плотным монослоем, называют *емкостью монослоя*. Эта величина позволяет определить удельную поверхность s адсорбента, если известна площадь ω_m, занимаемая молекулой адсорбата в плотном монослое:

$$s = a_m N_A \omega_m \qquad \text{(XVI, 14)}$$

где N_A — число Авогадро.

Величину ω_m находят из ван-дер-ваальсовых размеров молекулы, ее ориентации у поверхности и упаковки.

Зная величину s, можно определить поверхностную концентрацию $\alpha = a/s$ и заполнение поверхности:

$$\theta = \alpha/\alpha_m = \alpha\omega_m \qquad \text{(XVI, 15)}$$

(если α выражена числом молекул на единицу поверхности адсорбента).

Константа адсорбционного равновесия K, так же как и константы равновесий различных реакций в газах или растворах, связана со стандартным изменением изохорного потенциала уравнением, аналогичным уравнению (VIII, 20) на стр. 255.

$$\Delta F^\circ = \Delta U^\circ - T\,\Delta S^\circ = -RT \ln K \qquad \text{(XVI, 16)}$$

Потенцируя это уравнение, получаем

$$K = e^{\Delta S^\circ/R} e^{-\Delta U^\circ/RT} = g e^{-\Delta U^\circ/RT} = g e^{\bar{Q}/RT} \qquad \text{(XVI, 17)}$$

где g — так называемый *энтропийный множитель* *.

При адсорбции обычно теплота выделяется **, так что $\Delta U < 0$. Поэтому величина K с ростом T уменьшается. Следовательно, при данном давлении заполнение поверхности при повышении температуры уменьшается (рис. XVI, 5). Из уравнения (XVI, 17) следует также, что увеличение теплоты адсорбции $\bar{Q}$, т. е. увеличение энергии адсорбционных сил, увеличивает константу адсорбционного равновесия, а следовательно, и начальный подъем изотермы адсорбции. Повышение температуры действует в обратном направлении, увеличивая кинетическую энергию молекул и облегчая десорбцию. Следовательно, при физической адсорбции газов при высоких температурах заполняется лишь незначительная часть поверхности и величина θ мала. Поэтому для определения удельной поверхности предпочитают исследовать адсорбцию паров, которые адсорбируются более сильно. Адсорбция паров будет рассмотрена ниже.

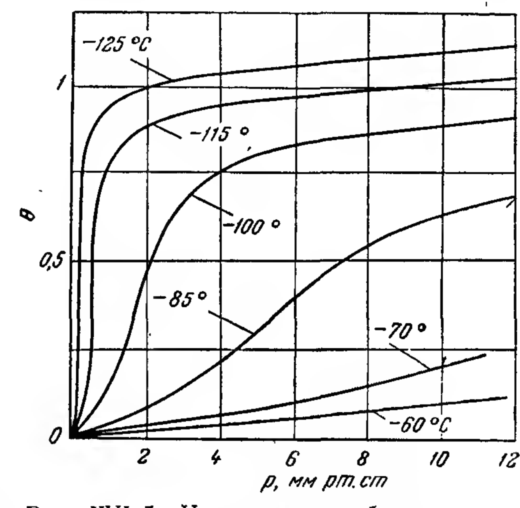


Рис. XVI, 5. Изотермы адсорбции этана на поверхности графитированной сажи при разных температурах.

При низких температурах в этой области давлений адсорбция пара переходит в полимолекулярную, $\theta > 1$ (см. ниже).

* За стандартное состояние (см. стр. 255) адсорбата в газовой фазе можно выбрать состояние с концентрацией c° при $p^\circ = 1$ *атм*, а в адсорбционном слое — состояние с той же концентрацией $\overset{\circ}{c}_a = \overset{\circ}{c}$.

** Выделяющуюся теплоту адсорбции принято считать положительной. Следовательно, теплота адсорбции $\bar{Q} = -\Delta U$.

В том случае, когда происходит адсорбция газов из их смеси, например при адсорбции компонентов бинарной газовой смеси, имеются как бы две параллельные реакции взаимодействия газов А и В со свободной поверхностью адсорбента по схеме Лэнгмюра (предполагается, что молекулы А и В адсорбируются на одних и тех же свободных местах поверхности):

молекула А в газе + свободное место на поверхности $\rightleftarrows$
$\rightleftarrows$ адсорбционный комплекс А

и

молекула В в газе + свободное место на поверхности $\rightleftarrows$
$\rightleftarrows$ адсорбционный комплекс В

Уравнения равновесия для каждого компонента имеют вид, аналогичный уравнению (XVI, 7а):

$$K_1 = \frac{\theta_1}{p_1(1-\theta_1-\theta_2)} \qquad \text{(XVI, 18)}$$

и

$$K_2 = \frac{\theta_2}{p_2(1-\theta_1-\theta_2)} \qquad \text{(XVI, 18a)}$$

где θ_1 и θ_2 — заполнения поверхности компонентами А и В, а p_1 и p_2 — парциальные давления этих компонентов. Величина $1-\theta_1-\theta_2$ выражает долю свободной поверхности при совместной адсорбции веществ А и В. Так как в числитель уравнения (XVI, 18) входит величина θ_1, а в числитель уравнения (XVI, 18а) — величина θ_2, то можно найти величину отношения концентраций компонентов в адсорбционном слое. Из уравнений (XVI, 18) и (XVI, 18а) следует, что

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{K_1 p_1}{K_2 p_2} \qquad \text{(XVI, 19)}$$

т. е. величины заполнений поверхности компонентом А и компонентом В газовой смеси относятся как произведения соответствующих констант равновесия для адсорбции индивидуальных компонентов на их парциальные давления в смеси. Определяя из уравнения (XVI, 19) θ_2 и подставляя его значение в уравнение (XVI, 18), получаем уравнение изотермы адсорбции компонента А:

$$\theta_1 = \frac{K_1 p_1}{1 + K_1 p_1 + K_2 p_2} \qquad \text{(XVI, 20)}$$

Соответственно для компонента В:

$$\theta_2 = \frac{K_2 p_2}{1 + K_1 p_1 + K_2 p_2} \qquad \text{(XVI, 20a)}$$

Таким образом, адсорбция данного компонента из бинарной газовой смеси увеличивается с повышением его парциального давления (концентрации) и уменьшается с повышением парциального давления другого компонента. Эти влияния будут сказываться сильнее при больших значениях K_1 и K_2, т. е. при большей энергии адсорбции компонентов. Адсорбция данного компонента подавляется адсорбцией другого и подавляется в тем большей степени, чем больше энергия адсорбции этого другого компонента.

Уравнение (XVI, 20) при $p_2=0$ и уравнение (XVI, 20а) при $p_1=0$ переходят в уравнение Лэнгмюра (XVI, 10).

В случае адсорбции из многокомпонентной смеси газов А, В, С... адсорбция (заполнение поверхности) для i-того компонента равна:

$$\theta_i = \frac{K_i p_i}{1 + K_1 p_1 + K_2 p_2 + \ldots + K_i p_i + \ldots} \qquad \text{(XVI, 21)}$$

где $p_1, p_2, \ldots, p_i$ — парциальные давления компонентов смеси, а $K_1, K_2, \ldots, K_i$ — соответствующие константы равновесия для адсорбции индивидуальных компонентов.

§ 5. Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции паров Брунауера, Эммета и Теллера (уравнение БЭТ)

Отличительной чертой адсорбции паров является переход к объемной конденсации при предельном давлении, равном давлению насыщенного пара жидкости $p=p_s$. При этих условиях величина адсорбции паров жидкостей, смачивающих твердое тело, становится бесконечной. Поэтому, если в области заполнения монослоя рост адсорбции замедлялся с повышением p, т. е. на изотерме имелся выпуклый участок (например, если в этой области изотерма адсорбции или ее часть, как на рис. XVI, 1, описывалась уравнением Лэнгмюра), то при дальнейшем повышении давления (при приближении p к p_s) рост адсорбции с повышением давления должен увеличиваться. Адсорбционный слой при этом утолщается и при $p=p_s$ наступает объемная конденсация. Таким образом, адсорбция становится *полимолекулярной*, а изотерма адсорбции проходит точку перегиба. На рис. XVI, 6 показана изотерма полимолекулярной адсорбции пара бензола при 20° С на однородной поверхности графитированной сажи (начальный «лэнгмюровский» участок этой изотермы был приведен на рис. XVI, 1). Изотерма имеет S-образный вид и вполне обратима.

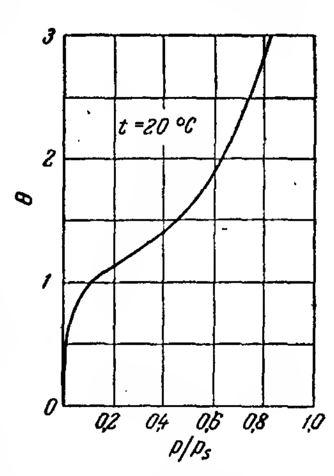


Рис. XVI, 6. Изотерма полимолекулярной адсорбции пара бензола на поверхности графитированной сажи.

Простейшее уравнение полимолекулярной адсорбции было выведено исходя из того, что при адсорбции пара молекулы, попадая на уже занятые места, не покидают их немедленно, но образуют кратные адсорбционные комплекты (рис. XVI, 7). По мере приближения значения p к p_s сокращается число свободных мест, растет, а затем сокращается число мест, занятых единичными комплексами, потом двойными комплексами, тройными комплексами и т. д. При выводе уравнения изотермы полимолекулярной адсорбции пара пренебрежем взаимодействиями между молекулами адсорбата в адсорбционном слое вдоль поверхности адсорбента, а

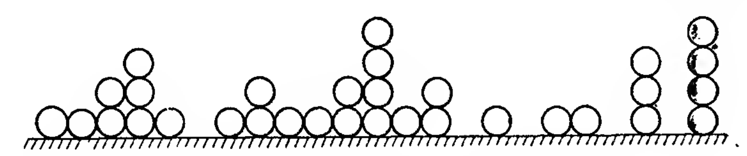


Рис. XVI, 7. Схема полимолекулярной адсорбции, принятая в теории Брунауера, Эмметта и Теллера.

для образования единичных комплексов примем те же допущения, что и при выводе уравнения Лэнгмюра для адсорбции в первом слое.

Рассмотрим полимолекулярную адсорбцию пара на однородной поверхности как серию квазихимических реакций образования единичных и кратных комплексов:

пар + свободная поверхность ⇄ единичные комплексы

пар + единичные комплексы ⇄ двойные комплексы

пар + двойные комплексы ⇄ тройные комплексы и т. д.

Пусть θ', θ'', θ''', ... — доли поверхности, покрытые единичными, двойными, тройными и т. д. комплексами. Общая величина адсорбции с учетом кратности каждого комплекса

$$a = a_m(\theta' + 2\theta'' + 3\theta''' + \ldots) \quad \text{(XVI, 22)}$$

где a_m — емкость одного плотного слоя.

Выражения для констант равновесия соответствующих реакций имеют следующий вид:

$$K' = \frac{\theta'}{p\theta_0}; \quad K'' = \frac{\theta''}{p\theta'}; \quad K''' = \frac{\theta'''}{p\theta''}; \ldots \quad \text{(XVI, 23)}$$

где θ_0 — доля свободной поверхности. Константа K' обычно значительно превышает константу K'', так как взаимодействие адсорбат — адсорбент резко уменьшается с ростом расстояния от поверхности. Константы K'', K''', ... также не равны друг другу, однако разница между ними обычно много меньше разницы между

K' и K'', поэтому для приближенного описания полимолекулярной адсорбции можно принять, что

$$K'' \approx K''' \approx \ldots \approx K_L \quad \text{(XVI, 24)}$$

где K_L — константа равновесия насыщенный пар — жидкость (константа конденсации), равная $1/p_s$*. При этом допущении из уравнения (XVI, 23) следует:

$$\theta'' = K''p\theta' = K_L p\theta' = \frac{p}{p_s}\cdot\theta'$$

$$\theta''' = K'''p\theta'' = (K_L p)^2\theta' = \left(\frac{p}{p_s}\right)^2\theta' \quad \text{(XVI, 25)}$$

$$\theta'''' = K''''p\theta''' = (K_L p)^3\theta' = \left(\frac{p}{p_s}\right)^3\theta' \text{ и т. д.}$$

Вводя эти выражения в уравнение (XVI, 22), получим:

$$a = a_m K'p\theta_0\left[1 + 2\frac{p}{p_s} + 3\left(\frac{p}{p_s}\right)^2 + \ldots\right] \quad \text{(XVI, 26)}$$

С другой стороны, суммарное заполнение первого слоя

$$\theta_0 + \theta' + \theta'' + \theta''' + \ldots = \theta_0\left\{1 + K'p\left[1 + \frac{p}{p_s} + \left(\frac{p}{p_s}\right)^2 + \ldots\right]\right\} = 1 \quad \text{(XVI, 27)}$$

Сумма членов убывающей (так как $p/p_s \leqslant 1$) геометрической прогрессии равна:

$$1 + p/p_s + (p/p_s)^2 + \ldots = \frac{1}{1 - p/p_s} \quad \text{(XVI, 28)}$$

Ряд, заключенный в квадратные скобки в уравнении (XVI, 26), представляет производную ряда (XVI, 28) по p/p_s, т. е.

$$1 + 2p/p_s + 3(p/p_s)^2 + \ldots = \frac{1}{(1 - p/p_s)^2} \quad \text{(XVI, 29)}$$

Подставив уравнение (XVI, 29) в уравнение (XVI, 26), получим

$$a = a_m\frac{K'p\theta_0}{(1 - p/p_s)^2} \quad \text{(XVI, 30)}$$

Из уравнений (XVI, 27) и (XVI, 28) следует, что

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + \dfrac{K'p}{1 - p/p_s}} = \frac{1 - p/p_s}{1 + K'p - p/p_s} \quad \text{(XVI, 27a)}$$

Вводя это выражение в уравнение (XVI, 30), получим:

$$a = \frac{a_m K'p}{(1 - p/p_s)(1 + K'p - p/p_s)} \quad \text{(XVI, 31)}$$

* См. уравнения (VIII, 11)—(VIII, 13) на стр. 251 и 252. Если для равновесия жидкость — пар (испарение) $K_p = p_s$ (см. реакцию II на стр. 278), то для равновесия пар — жидкость (конденсация) $K_L = 1/K_p = 1/p_s$.

Заменяя значение p относительным давлением p/p_s, которым удобно пользоваться при изучении адсорбции паров, т. е. вводя $p = p_s \cdot p/p_s = \frac{1}{K_L} \cdot p/p_s$, и обозначая $K'/K_L = C$, получаем *уравнение полимолекулярной адсорбции пара Брунауера, Эммета и Теллера* (сокращенно называемое *уравнением БЭТ*):

$$a = \frac{a_m C p/p_s}{(1 - p/p_s)\,[1 + (C - 1)\,p/p_s]} \qquad \text{(XVI, 32)}$$

Аналогично

$$\alpha = \frac{\alpha_m C p/p_s}{(1 - p/p_s)\,[1 + (C - 1)\,p/p_s]} \qquad \text{(XVI, 32а)}$$

и

$$\theta = \frac{C p/p_s}{(1 - p/p_s)\,[1 + (C - 1)\,p/p_s]} \qquad \text{(XVI, 32б)}$$

В соответствии с уравнением (XVI, 17) $K' = g' e^{\bar{Q}_1/RT}$, где $\bar{Q}_1$ — теплота адсорбции в первом слое, а по уравнению Клапейрона — Клаузиуса (см. стр. 137 и сноску на стр. 426) $K_L = g_L e^{L/RT}$, где g_L — энтропийный множитель, а L — теплота конденсации, поэтому $C = g e^{\frac{\bar{Q}_1 - L}{RT}}$, где $g = g'/g_L$, т. е. при адсорбции паров играет роль разность между полной теплотой адсорбции в первом слое и теплотой конденсации ($\bar{Q}_1 - L$), так называемая *чистая теплота адсорбции*.

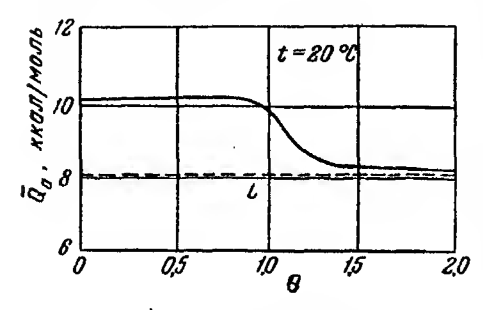


Рис. XVI, 8. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции $\bar{Q}_a$ пара бензола от заполнения поверхности графитированной сажи θ.
Пунктиром показана теплота конденсации L.

При малых значениях p/p_s и $C \gg 1$ уравнение БЭТ (XVI, 32) переходит в уравнение Лэнгмюра (XVI, 10в) в соответствии с тем, что при выводе уравнения БЭТ не было принято во внимание притяжение адсорбат — адсорбат. Поэтому уравнение БЭТ выполняется тем лучше, чем относительно больше энергия взаимодействия адсорбат — адсорбент, т. е. оно хорошо выполняется лишь при больших чистых теплотах адсорбции (при $C \gg 1$). Этому условию близко отвечает, например, адсорбция бензола на поверхности графитированной сажи (изотерма адсорбции представлена на рис. XVI, 6). На рис. XVI, 8 показана зависимость дифференциальной теплоты адсорбции (т. е. теплоты, выделяющейся на моль адсорбата при данном заполнении θ) пара бензола от заполнения поверхности графитированной сажи. Из рисунка видно, что при преимущественном заполнении первого слоя (до $\theta \approx 1$) теплота адсорбции почти постоянна ($\bar{Q}_1 \approx 10{,}2$ *ккал/моль*, чистая теплота адсорбции $\bar{Q}_1 - L \approx 2{,}0$ *ккал/моль*), а при преимущественно полимолекулярной адсорбции теплота адсорбции близка к теплоте конденсации L.

Уравнение (XVI, 32) содержит только одну константу равновесия C, поэтому его удобно применять для определения значения a_m — емкости монослоя (см. стр. 422). Если поверхность s адсорбента неизвестна, то, определив емкость монослоя на адсорбенте, можно вычислить удельную поверхность адсорбента по формуле (XVI, 14).

Для определения констант a_m и C уравнение (XVI, 32) удобно привести к линейной форме:

$$\frac{p/p_s}{a\,(1 - p/p_s)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C - 1}{a_m C} \cdot \frac{p}{p_s} \qquad \text{(XVI, 33)}$$

Представленная ранее на рис. XVI, 6 в обычных координатах изотерма полимолекулярной адсорбции пара бензола на поверхности графитированной сажи показана на рис. XVI, 9 в координатах $\frac{p/p_s}{a\,(1 - p/p_s)}$ и p/p_s. В соответствии с уравнением (XVI, 33) изотерма выражается прямой линией; из наклона этой линии и отсекаемого ею отрезка на оси ординат легко найти величины констант a_m и C.

Рис. XVI, 9. Изотерма адсорбции пара бензола на поверхности графитированной сажи в координатах линейной формы уравнения БЭТ.
В этом случае константа C велика и $1/a_m C \approx 0$, а $(C - 1)/a_m C \approx 1/a_m$.

Для определения удельной поверхности s обычно применяются изотермы адсорбции паров простых веществ (N_2, Ar, Kr) при низких температурах (большие значения величины C). При этом за стандарт принята величина ω_m для азота, адсорбированного при —195° С (78° К) на графитированной саже, равная 16,2 Å². Определив с помощью низкотемпературной адсорбции стандартного пара удельную поверхность адсорбента s, легко далее решить и обратную задачу — найти величину ω_m для какого-либо другого адсорбата, определив на опыте изотерму адсорбции его пара и найдя величину емкости монослоя a_m из графика, аналогичного показанному на рис. XVI, 9.

В области значений $p/p_s > 0{,}3$—$0{,}5$ уравнение БЭТ обычно не оправдывается, так как разница в константах K'', K''' и т. д. (см. стр. 426) играет при этих значениях p/p_s основную роль и ею нельзя пренебречь.

В случае малых чистых теплот адсорбции константа C уравнения БЭТ мала; при $C < 2$ уравнение БЭТ описывает вогнутую изотерму. Однако при малых энергиях взаимодействия адсорбат — адсорбент нельзя пренебречь взаимодействиями адсорбат — адсорбат. В этих случаях изотермы адсорбции имеют более сложный вид.

§ 6. Проявление притяжений адсорбат — адсорбат. Различные формы изотерм адсорбции паров

При выводе рассмотренных выше уравнений изотерм адсорбции Генри, Лэнгмюра и БЭТ мы пренебрегали взаимодействиями адсорбированных молекул друг с другом вдоль поверхности. Часто, однако, эти взаимодействия проявляются очень сильно, например при адсорбции на неполярной поверхности разветвленных молекул больших размеров [CCl_4, $C(CH_3)_4$ и т. п.] или молекул, образующих на поверхности ассоциаты, связанные водородными связями. Наличие взаимных притяжений адсорбат — адсорбат проявляется в отклонении от единицы коэффициента активности адсорбата γ_a, приводящем к соответствующему искривлению изотермы (см. рис. XVI, 2) и в увеличении теплоты адсорбции на однородной поверхности с увеличением заполнения. На рис. XVI, 10 показан пример роста дифференциальной теплоты адсорбции $\bar{Q}_a$ с ростом заполнения поверхности графитированной сажи мономолекулярным слоем молекул CCl_4. При переходе к преимущественно полимолекулярной адсорбции CCl_4, как и при адсорбции бензола, теплота адсорбции падает до величин, близких к теплоте конденсации L.

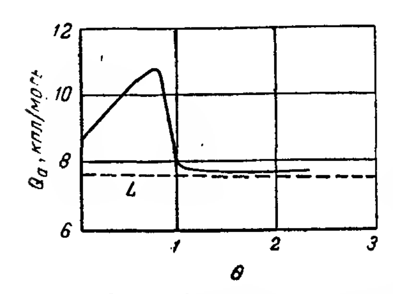


Рис. XVI, 10. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции $\bar{Q}_a$ пара четыреххлористого углерода от заполнения θ поверхности графитированной сажи.

Пунктиром показана теплота конденсации L.

Разница в зависимости теплот адсорбции CCl_4 и C_6H_6 от заполнения (сравни рис. XVI, 8 и XVI, 10) вызывается тем, что большие сфероподобные молекулы CCl_4 сильно притягиваются друг к другу дисперсионными силами, а плоские молекулы бензола, ориентированные параллельно поверхности, притягиваются друг к другу дисперсионными силами гораздо слабее, причем это притяжение частично компенсируется отталкиванием между диполями C—H разных молекул бензола, а также между их квадруполями, образованными вследствие преимущественного сосредоточения π-электронной плотности по сторонам плоскости ароматического ядра.

Для описания изотермы адсорбции при наличии сильного притяжения адсорбат—адсорбат надо в соответствующее уравнение равновесия ввести зависимость θ от γ_a. Эта зависимость может быть приближенно учтена следующей формулой:

$$\gamma_a = e^{-k\theta} \qquad \text{(XVI, 34)}$$

Вводя это выражение, например, в уравнение Лэнгмюра для локализованной адсорбции на однородной поверхности (формула XVI, 7а), получим уравнение,

выведенное термодинамическим путем А. Н. Фрумкиным и молекулярно-статистическим путем Фаулером и Гуггенгеймом:

$$K = \frac{\theta\gamma_a}{p(1-\theta)} = \frac{\theta e^{-k\theta}}{p(1-\theta)} = \frac{\theta}{p(1-\theta)e^{k\theta}} \qquad \text{(XVI, 35)}$$

Это уравнение легко разрешается относительно величины p:

$$p = \frac{\theta}{K(1-\theta)e^{k\theta}} \qquad \text{(XVI, 35a)}$$

[ср. с уравнением Лэнгмюра (XVI, 10а)].

Наиболее простое уравнение изотермы локализованной адсорбции на однородной поверхности, учитывающее притяжения адсорбат—адсорбат, было выведено А. В. Киселевым; оно имеет вид:

$$p = \frac{\theta}{K(1-\theta)(1+K_n\theta)} \qquad \text{(XVI, 36)}$$

Это уравнение хорошо описывает изотермы локализованной адсорбции на однородной поверхности в области преимущественного заполнения первого слоя. Частным случаем уравнений (XVI, 35а) и (XVI, 36) при $k=0$ и $K_n=0$ является уравнение Лэнгмюра (XVI, 10а).

Преимущество уравнений (XVI, 35а) и (XVI, 36) перед уравнением Лэнгмюра заключается в том, что эти уравнения хорошо описывают изотермы адсорбции, обращенные в области малых значений θ выпуклостью к оси p и имеющие точку перегиба. Такой вид изотерм адсорбции характерен для адсорбции на однородной поверхности при сильном взаимодействии адсорбат — адсорбат. На рис. XVI, 11 показаны примеры таких изотерм для адсорбции ряда паров на поверхности графитированной сажи.

Рис. XVI, 11. Изотермы моно- и полимолекулярной адсорбции различных паров на однородной поверхности графитированной сажи при 20° C:

1 — бензола (сильное притяжение адсорбат — адсорбент, слабое притяжение адсорбат — адсорбат); 2 — четыреххлористого углерода (сильное притяжение адсорбат — адсорбент и сильное притяжение адсорбат — адсорбат); 3 — воды (очень слабое взаимодействие адсорбат — адсорбент, теплота адсорбции меньше теплоты конденсации).

Учет взаимных притяжений адсорбат — адсорбат в первом слое может быть сделан и при выводе уравнения полимолекулярной адсорбции. Это дает возможность описать изотермы и в области преимущественно полимолекулярного заполнения. Эти изотермы часто имеют волнообразную форму с несколькими точками перегиба. Волны на этих изотермах соответствуют преимущественному заполнению первого, второго и так далее слоев.

§ 7. Некоторые экспериментальные методы определения адсорбции газов и паров

Величины адсорбции газов и паров на твердых телах и соответствующие изотермы определяются статическими или динамическими методами.

Статические методы состоят в том, что адсорбент помещается в атмосферу газа или пара и, по установлении равновесия, измеряется равновесное давление и количество поглощенного адсорбата. Последнее измерение производится или

непосредственно по привесу адсорбента (весовые методы) или по разности введенного количества адсорбата и оставшегося в равновесной газовой фазе (метод испарения жидкости из вакуумной микробюретки, газовый объемный метод). Статические методы применяются обычно при изучении адсорбции индивидуальных газов или паров в вакуумных установках, в которых адсорбент предварительно откачивается при нагреве для удаления ранее адсорбированных веществ. Наличие посторонних веществ снижает величину адсорбции и замедляет достижение равновесия.

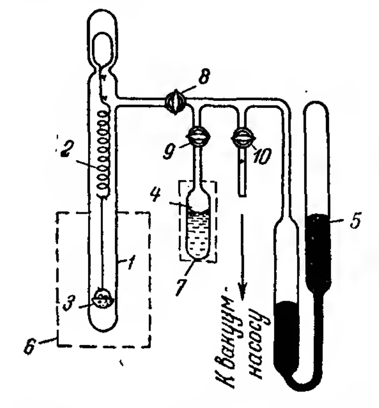


Рис. XVI, 12. Схема определения величины адсорбции с помощью весов Мак-Бэна — Бакра:

1 — гильза; *2* — кварцевая спираль; *3* — чашечка с адсорбентом; *4* — ампула с жидким адсорбатом (или баллон с газообразным адсорбатом); *5* — манометр; *6, 7* — термостаты; *8—10* — краны.

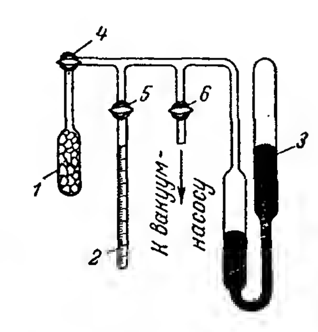


Рис. XVI, 13. Схема определения адсорбции пара с помощью вакуумной микробюретки с жидким адсорбатом:

1 — ампула с адсорбентом; *2* — микробюретка с жидким адсорбатом; *3* — манометр; *4—6* — краны.

На рис. XVI, 12 изображена схема определения величины адсорбции по привесу адсорбента с помощью весов Мак-Бэна—Бакра. В гильзе *1* на кварцевой спиральной пружинке *2* подвешена чашечка с адсорбентом *3*. Эта часть гильзы помещена в термостат *6*. При впуске газа (пара) в установку вследствие адсорбции увеличивается вес адсорбента и кварцевая пружинка растягивается. Удлинение пружинки, предварительно прокалиброванной с помощью разновесов, непосредственно показывает массу адсорбированного вещества. Равновесное давление измеряется обычно ртутными манометрами Мак-Леода и U-образным манометром *5*. В случае адсорбции пара равновесное давление иногда удобно задавать, помещая источник пара — ампулу *4* с жидким адсорбатом в термостат *7*, температура которого определяет давление пара в установке. Весовой метод значительно усовершенствован и автоматизирован в вакуумных установках с электромагнитными весами.

На рис. XVI, 13 изображена схема установки с вакуумной микробюреткой* *2*, из которой пар жидкого адсорбата подводится к ампуле с адсорбентом *1*. Количество адсорбируемого вещества измеряется по убыли этого вещества в микробюретке за вычетом количества вещества, оставшегося в газовом пространстве над адсорбентом. Объем этого пространства предварительно измеряется с помощью гелия — газа, адсорбцией которого обычно можно пренебречь. Равновесное давление измеряется манометрами. В газовом объемном методе используется тот же принцип, но источником газа служит газовая бюретка.

* При измерении адсорбции газов микробюретка заменяется газовой бюреткой.

Динамический метод заключается в пропускании через слой адсорбента тока газа и в фиксировании появления газа (пара) за слоем адсорбента, так называемого «проскока», а в более точных работах — в измерении нарастания концентрации газа за слоем адсорбента после проскока. Динамический метод широко применяется при адсорбции сильно адсорбирующегося компонента из смеси с слабо адсорбирующимся газом — «носителем» и вообще при адсорбционном анализе смесей. Некоторые варианты этого метода будут рассмотрены ниже в связи с газовой хроматографией (см. Дополнение).

ГЛАВА XVII

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ С ОБЪЕМНЫМИ ФАЗАМИ. МОНОСЛОИ. ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ПРИ АДСОРБЦИИ

§ 1. Общие условия равновесия поверхностного слоя с объемными фазами

В предыдущей главе рассмотрены частные случаи адсорбционных равновесий между газовой фазой и адсорбционным слоем на однородной поверхности твердого тела, не растворяющего адсорбированное вещество. Рассмотрим теперь в более общем виде равновесие поверхностного слоя с двумя соседними объемными фазами. Вследствие изменения концентраций компонентов в поверхностном слое по сравнению с однородными соседними фазами, в этом слое создаются некоторые избытки этих концентраций, положительные или отрицательные в зависимости от свойств того или иного компонента и свойств соседних объемных фаз. Условия равновесия адсорбционного слоя с соприкасающимися объемными фазами являются обобщением условий гетерогенного равновесия системы, состоящей из однородных объемных фаз (см. стр. 119). При этом обобщении учитывается наличие промежуточного слоя между однородными фазами.

Общим условием равновесия любой замкнутой системы при постоянных значениях общей энтропии, общего объема и общего количества каждого из компонентов является минимум ее внутренней энергии. Поэтому для равновесия замкнутой системы, состоящей из двух объемных фаз (I и II) и поверхностного слоя между ними, должно соблюдаться условие:

$$d(U' + U'' + U) = dU' + dU'' + dU = 0 \qquad \text{(XVII, 1)}$$

где dU' и dU'' — изменения внутренней энергии объемных фаз I и II (выражения для которых нам уже знакомы, см. стр. 160), а dU — изменение внутренней энергии поверхностного слоя между ними. Выражение для изменения внутренней энергии поверхностного слоя нам неизвестно; его нужно составить.

Представим себе неоднородный (в направлении нормали к поверхности раздела) слой с поверхностью s между объемными фазами I и II (рис. XVII, 1). Толщина этого слоя τ невелика, так как разность молекулярных сил у поверхности раздела, вызывающая неоднородность поверхностного слоя, быстро падает с расстоянием от поверхности. Выберем толщины этого слоя τ' и τ'' по

обе стороны поверхности раздела такими, чтобы за их пределами фазы I и II были бы вполне однородны.

Изменения внутренней энергии соприкасающихся с поверхностным слоем объемных фаз I и II могут быть записаны согласно уравнению (V, 4) на стр. 160 так:

$$dU' = T'\,dS' - P'\,dv' + \sum \mu_i'\,dn_i' \qquad \text{(XVII, 2)}$$

и

$$dU'' = T''\,dS'' - P''\,dv'' + \sum_i \mu_i''\,dn_i'' \qquad \text{(XVII, 3)}$$

где факторы емкости S', S''; v', v''; n_1', n_1'', ...; n_i', n_i'', ... представляют соответственно энтропии и объемы фаз I и II и числа молей образующих их компонентов, а факторы интенсивности T', T''; P', P''; μ_1', μ_1'', ...; μ_i', μ_i'', ... соответственно температуры и давления этих фаз и химические потенциалы образующих их компонентов i. Рассмотрим теперь два важных случая.

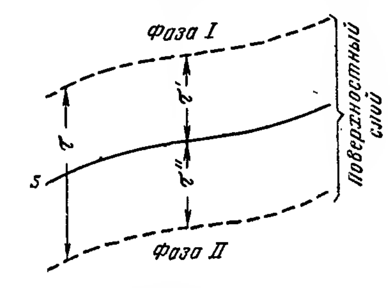


Рис. XVII, 1. Схема поверхностного слоя между двумя однородными фазами.

1) Поверхность раздела не изменяется. Примем сначала, что положение поверхности s фиксировано, так что $dv' = dv'' = 0$. В этом случае внутренняя энергия поверхностного слоя U, как и для объемных фаз, зависит от энтропии S этого слоя и количества образующих его компонентов n_i:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{v,\,n_i,\,\ldots} dS + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{v,\,S,\,n_j \neq i,\,\ldots} dn_i \qquad \text{(XVII, 4)}$$

где факторы интенсивности $\partial U/\partial S = T$ — температура слоя; $\partial U/\partial n_i = \mu_i$ — химический потенциал компонента i в этом слое.

Складывая выражения для dU', dU'' и dU, получаем для минимума внутренней энергии нашей системы условие

$$\begin{aligned} T'\,dS' + \mu_1'\,dn_1' + \ldots + \mu_i'\,dn_i' + \ldots &+ \\ + T''\,dS'' + \mu_1''\,dn_1'' + \ldots + \mu_i''\,dn_i'' + \ldots &+ \\ + T\,dS + \mu_1\,dn_1 + \ldots + \mu_i\,dn_i + \ldots &= 0 \end{aligned} \qquad \text{(XVII, 5)}$$

Внешние условия, наложенные на рассматриваемую систему, как на замкнутую, таковы: постоянства общего объема системы, общей энтропии системы и общего количества каждого

компонента. Эти условия выражаются формулами

$$dv' + dv'' = 0 \qquad \text{(XVII, 6)}$$

$$dS' + dS'' + dS = 0 \qquad \text{(XVII, 7)}$$

$$\begin{matrix} dn'_1 + dn''_1 + dn_1 = 0 \\ \cdots\cdots\cdots \\ dn'_i + dn''_i + dn_i = 0 \\ \cdots\cdots\cdots \end{matrix} \qquad \text{(XVII, 8)}$$

В рассматриваемом частном случае, кроме условия (XVII, 6), еще и $dv' = dv'' = 0$.

Учитывая равенства (XVII, 7) и (XVII, 8), общее условие равновесия (XVII, 5) можно свести к следующим частным необходимым и достаточным условиям термического и химического равновесия: при соблюдении равенства (XVII, 7) для обращения в нуль суммы величин, входящих в первый столбец уравнения (XVII, 5), необходимо и достаточно, чтобы

$$T' = T'' = T \qquad \text{(XVII, 9)}$$

т. е. температура во всех частях системы, включая поверхностный слой, при равновесии должна быть одинакова. При соблюдении равенства (XVII, 8) для обращения в нуль суммы величин, входящих в последние столбцы уравнения (XVII, 5), необходимо и достаточно, чтобы

$$\begin{matrix} \mu'_1 = \mu''_1 = \mu_1 \\ \cdots\cdots \\ \mu'_i = \mu''_i = \mu_i \end{matrix} \qquad \text{(XVII, 10)}$$

т. е. химические потенциалы каждого компонента во всех частях системы, включая поверхностный слой, при равновесии должны быть одинаковыми. Таким образом, условия термического и химического равновесия (XVII, 9) и (XVII, 10) аналогичны соответствующим условиям равновесия объемных фаз.

Изменение поля молекулярных сил, происходящее в неоднородном поверхностном слое между объемными фазами I и II, приводит к отличию величин энергии, энтропии и чисел молей компонентов этого слоя (в объемах $s\tau'$ и $s\tau''$) от соответствующих величин внутри соседних фаз I (в объеме, равном $s\tau'$) и II (в объеме, равном $s\tau''$). Поэтому удобно говорить не о всей внутренней энергии или энтропии поверхностного слоя и не о всем количестве каждого компонента i в этом слое, но лишь об избытках энергии, энтропии и чисел молей компонентов i в объеме поверхностного слоя τs над соответствующими величинами энергии, энтропии и чисел молей компонентов i в соответствующих объемах внутри фаз I и II, т. е. в объеме, равном $\tau' s$ в фазе I, и в объеме, равном $\tau'' s$ в фазе II. Именно эти **избытки** энергии, энтропии и чисел молей компонентов характеризуют отличие поверхностного слоя от объемных фаз. Эти избытки могут быть как положительными, так и отрицательными. Например, компонент 1 может находиться преимущественно у поверхности раздела s (положительный избыток), а компонент 2 может находиться в объеме поверхностного слоя в меньшем количестве, чем в равном объеме фаз I или II (отрицательный избыток).

Обозначив эти избытки внутренней энергии, энтропии и чисел молей компонентов i через $U^{(s)}$, $S^{(s)}$ и $n_i^{(s)}$, можно выразить их через разности всей энергии, энтропии и чисел молей компонентов i поверхностного слоя τs и соответствующих величин в объемах $\tau' s$ и $\tau'' s$ внутри объемных фаз I и II:

$$U^{(s)} = U - U' - U'' \qquad \text{(XVII, 11)}$$

$$S^{(s)} = S - S' - S'' \qquad \text{(XVII, 12)}$$

$$n_i^{(s)} = n_i - n'_i - n''_i \qquad \text{(XVII, 13)}$$

Будем называть величину $U^{(s)}$ *полной поверхностной энергией* слоя, величину $S^{(s)}$ — *поверхностной энтропией* слоя и величины $n_i^{(s)} \ldots$ — величинами *избытков компонентов* $i \ldots$ в слое.

В предыдущей главе под величиной адсорбции газа мы понимали полное количество данного компонента в поверхностном слое. При адсорбции газов и паров под обычными давлениями концентрация в газовой объемной фазе обычно много меньше концентрации в поверхностном слое. Поэтому величина избытка данного компонента в поверхностном слое практически совпадает с полным количеством данного компонента в этом слое. Эти величины существенно различаются только при адсорбции из концентрированных объемных фаз (сильно сжатых газов и из концентрированных растворов, см. стр. 501).

Аналогично уравнению (XVII, 4), выражающему изменение всей внутренней энергии слоя dU, можно написать выражение для изменения избытка внутренней энергии слоя:

$$dU^{(s)} = T\,dS^{(s)} + \Sigma\mu_i\,dn_i^{(s)} \qquad \text{(XVII, 14)}$$

2) Поверхность раздела изменяется. Допустим теперь, что поверхность раздела s изменяется по величине и положению. Это вызывает дополнительное изменение полной поверхностной энергии, так что

$$dU^{(s)} = T\,dS^{(s)} + \left(\frac{\partial U^{(s)}}{\partial s}\right)_{S,\, n_i, \ldots} ds + \sum_i \mu_i\,dn_i^{(s)} \qquad \text{(XVII, 15)}$$

где величина

$$\left(\frac{\partial U^{(s)}}{\partial s}\right)_{S^{(s)},\, n_i^{(s)}, \ldots} = \sigma \qquad \text{(XVII, 16)}$$

представляет фактор интенсивности, аналогичный давлению в объемной фазе $\left(\frac{\partial U}{\partial v} = -P\right)$. Его называют *поверхностным натяжением* слоя. Если размерность P *эрг/см*^{3} или *дин/см*^{2}, то соответственно размерность поверхностного натяжения σ *эрг/см*^{2} или *дин/см*.

Смещение поверхности s вызывает изменение объема соседних фаз I и II на dv' и dv'', причем по условию (XVII, 6) постоянства объема всей системы

$$dv'' = -dv' \qquad \text{(XVII, 6a)}$$

В соответствии с уравнениями (XVII, 2) и (XVII, 3) эти изменения объема вызовут дополнительные к записанным в формуле (XVII, 5) изменения внутренних энергий фаз I и II на величины $-P'dv'$ и $-P''dv''$. Общее изменение энергии, связанное со смещением поверхности s, при равновесии равно нулю, поэтому условие механического равновесия системы, состоящей из двух фаз (I и II) и поверхностного слоя между ними, будет следующее:

$$-P'\,dv' - P''\,dv'' + \sigma\,ds = 0 \qquad \text{(XVII, 17)}$$

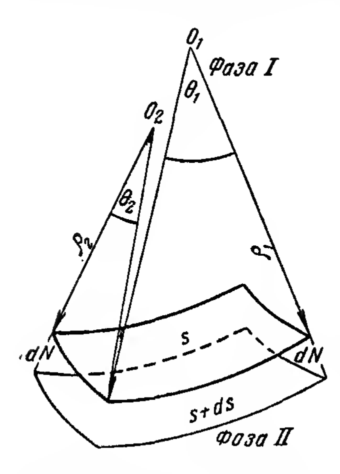


Рис. XVII, 2. Схема смещения элемента поверхности s по нормали N.

Это условие механического равновесия отличается от условия равенства давлений в объемных фазах (стр. 130 и 333). Действительно, из (XVII, 17) и условия постоянства объема (XVII, 6a) следует, что

$$(P' - P'')\,dv' = \sigma\,ds \qquad \text{(XVII, 18)}$$

Выражение (XVII, 18) показывает, что в случае возможности изменения поверхности раздела s гидростатические давления в объемных фазах не равны друг другу.

Изменения объема dv и поверхности ds не являются независимыми. Чтобы найти связь между ними, рассмотрим элемент поверхности раздела (рис. XVII, 2)

$$s = \rho_1\theta_1 \cdot \rho_2\theta_2 \qquad \text{(XVII, 19)}$$

где ρ_1 и ρ_2 — главные радиусы кривизны, а θ_1 и θ_2 — соответствующие углы. Центры кривизны этого элемента поверхности O_1 и O_2 лежат в объеме фазы I. Увеличение объема v' и dv' можно выразить через смещение на dN элемента поверхности раздела фаз s по нормали N:

$$dv' = -dv'' = s\,dN \qquad \text{(XVII, 20)}$$

Соответствующее изменение поверхности ds можно найти по разности величины рассматриваемого элемента поверхности в смещенном положении, равной $s+ds$, и в начальном положении, равной s (см. рис. XVII, 2):

$$ds = (\rho_1 + dN)\,\theta_1\,(\rho_2 + dN)\,\theta_2 - \rho_1\theta_1\rho_2\theta_2 = [(\rho_1 + \rho_2)\,dN + (dN)^2]\,\theta_1\theta_2$$

Пренебрегая величиной $(dN)^2$ как бесконечно малой второго порядка и вводя из выражения (XVII, 19) значение $\theta_1\theta_2 = \frac{s}{\rho_1\rho_2}$, получим:

$$ds = s\,(1/\rho_1 + 1/\rho_2)\,dN = s\,(k_1 + k_2)\,dN \qquad \text{(XVII, 21)}$$

где $k_1 = \frac{1}{\rho_1}$ и $k_2 = \frac{1}{\rho_2}$ — *главные кривизны* поверхности s.

Вводя уравнения (XVII, 20) и (XVII, 21) в уравнение (XVII, 18), получим:

$$P' - P'' = \sigma\,(k_1 + k_2) \qquad \text{(XVII, 22)}$$

причем центры кривизны лежат в фазе I. Если центры кривизны лежат в фазе II, то

$$P'' - P' = \sigma\,(k_1 + k_2) \qquad \text{(XVII, 22a)}$$

Эти уравнения показывают, что *разность гидростатических давлений в смежных фазах равна произведению межфазного поверхностного натяжения на кривизну поверхности*. Это основные уравнения механического равновесия для подвижных (жидких) поверхностей раздела. Давления P' и P'' равны только в том случае, когда $k_1 = k_2 = 0$, т. е. когда поверхность раздела плоская.

§ 2. Некоторые частные случаи механического равновесия поверхностного слоя с газообразными и жидкими фазами

1) Давление газа внутри сферического пузырька (рис. XVII, 3). Для внутренней сферической поверхности раздела газ I — жидкая пленка II по уравнению (XVII, 22):

$$P_{\text{газ внутри}} - P_{\text{жидкость}} = \frac{2\sigma}{r}$$

Для внешней сферической поверхности раздела жидкая пленка II — газ III по уравнению (XVII, 22):

$$P_{\text{жидкость}} - P_{\text{газ снаружи}} = \frac{2\sigma}{r + dr}$$

Пренебрегая величиной dr, которая мала по сравнению с величиной r, и складывая эти уравнения, получаем:

$$P_{\text{газ внутри}} - P_{\text{газ снаружи}} = \frac{4\sigma}{r}$$

Таким образом, давление внутри пузырька больше внешнего давления на величину $4\sigma/r$. Для воды при 20° С ($\sigma=73$ *дин/см*) эта величина составляет:

При $r=1$ *см*	292 *дин/см*^{2}, или $2{,}89\cdot10^{-4}$ *атм*	
» $r=10^{-4}$ *см* (1μ)	$2{,}92\cdot10^6$ »	» 2,89 »
» $r=10^{-6}$ *см* (100Å)	$2{,}92\cdot10^8$ »	» 2,89 »

Следовательно, эта разность давлений при размерах пузырька, соответствующих размерам коллоидных частиц (10^{-4}—10^{-6} *см*), доходит до сотен атмосфер.

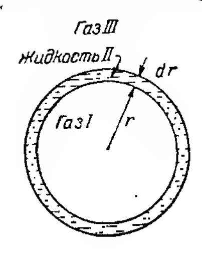


Рис. XVII, 3. Пузырек газа *I*, отделенный жидкой пленкой *II* от наружного газа *III*.

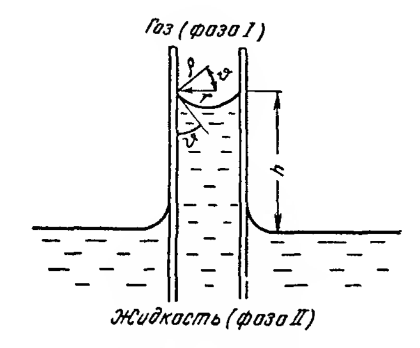


Рис. XVII, 4. Схема поднятия жидкости в капилляре.

2) **Капиллярное поднятие жидкости (рис. XVII, 4).** Центр кривизны поверхности, разделяющей газ (фаза I) и жидкость (фаза II) в капилляре, лежит в фазе газа. Следовательно, по уравнению (XVII, 22):

$$P'-P''=\frac{2\sigma}{\rho}=\frac{2\sigma\cos\vartheta}{r}$$

где ϑ — угол смачивания, а r — радиус капилляра. Так как $P'-P''=(\delta''-\delta')gh$, где δ'' и δ' — плотности жидкости и газа, а h — высота капиллярного поднятия, то

$$\frac{\sigma}{rh}=\frac{(\delta''-\delta')\,g}{2\cos\vartheta}\approx\frac{\delta''g}{2\cos\vartheta}$$

(плотность газа δ' обычно много меньше плотности жидкости δ''). Эта формула позволяет определить поверхностное натяжение, если известен радиус капилляра и измерена высота капиллярного поднятия

$$\sigma=\frac{r\delta''gh}{2\cos\vartheta}$$

или радиус капилляра, если известно поверхностное натяжение жидкости и измерена высота капиллярного поднятия (для этой

цели применяются жидкости, полностью смачивающие стенки капилляра, $\vartheta=0$):

$$r=\frac{2\sigma}{\delta''gh}$$

Если центр кривизны лежит в жидкости, $\cos\vartheta$ и величина h становятся отрицательными — это случай несмачивающей жидкости, например ртути в стеклянном капилляре.

Из уравнений (XVII, 22) и (XVII, 22а) следует, что

$$r=\pm\frac{2\sigma\cos\vartheta}{\Delta P}\qquad\text{(XVII, 23)}$$

т. е. прилагая к газу (в случае смачивающей жидкости) или к жидкости (несмачивающей) соответствующее избыточное давление ΔP, можно приостановить проникновение в капилляр жидкости (смачивающей) или заставить войти в капилляр жидкость (несмачивающую). Последнее используется для определения размеров пор пористых тел методом вдавливания в них несмачивающей жидкости — ртути. Измеряя величину ΔP, при которой ртуть входит в пору, определяют эффективные радиусы пор (соответствующие эквивалентному круглому капилляру). Например, ртуть ($\sigma=465$ *дин/см*) при $\Delta P\approx500$ *атм* начнет входить в кварцевые или стеклянные капилляры ($\vartheta\approx145°$) или поры силикагеля с эффективными радиусами около 150 Å.

Уравнение (XVII, 22) находит важное применение в теории капиллярной конденсации паров (см. стр. 490 и сл.).

§ 3. Фундаментальные уравнения для поверхностного слоя. Адсорбционная формула Гиббса

Согласно уравнениям (XVII, 15) и (XVII, 16) полная поверхностная энергия слоя $U^{(s)}$ является однородной функцией первой степени факторов емкости $S^{(s)}$, s и $n_i^{(s)}$ (величины поверхностной энтропии $S^{(s)}$ и адсорбции $n_i^{(s)}$ пропорциональны величине поверхности раздела s). Поэтому величина $U^{(s)}$ пропорциональна этим факторам емкости, т. е. согласно уравнениям (XVII, 15) и (XVII, 16)

$$U^{(s)}=TS^{(s)}+\sigma s+\sum_i\mu_i n_i^{(s)}\qquad\text{(XVII, 24)}$$

Полный дифференциал величины $U^{(s)}$ имеет вид:

$$dU^{(s)}=TdS^{(s)}+S^{(s)}dT+\sigma\,ds+s\,d\sigma+\sum_i\mu_i\,dn_i^{(s)}+\sum_i n_i^{(s)}\,d\mu_i$$

Это выражение совместно с выведенным ранее уравнением (XVII, 15) лишь при условии следующей связи между изменениями

факторов интенсивности в поверхностном слое:

$$S^{(s)}\,dT + s\,d\sigma + \sum_i n_i^{(s)}\,d\mu_i = 0 \qquad \text{(XVII, 25)}$$

Отсюда при постоянной температуре получается:

$$s\,d\sigma + \sum_i n_i^{(s)}\,d\mu_i = 0 \qquad \text{(XVII, 26)}$$

Уравнения (XVII, 24) и (XVII, 25), как и уравнения (XVII, 14) и (XVII, 15), являются *фундаментальными уравнениями Гиббса для межфазного поверхностного слоя*; уравнение (XVII, 26) аналогично уравнению Гиббса — Дюгема (см. стр. 162) для объемной фазы.

Входящие в уравнения (XVII, 24)—(XVII, 26) величины $U^{(s)}$, $S^{(s)}$ и $n_i^{(s)}$, ... зависят от величины поверхности раздела s, так что для разных систем их трудно сравнивать. Поэтому целесообразно перейти к *абсолютным* величинам, отнеся эти величины к единице поверхности раздела s:

$$U^{(s)}/s = U_s \qquad \text{(XVII, 27)}$$

$$S^{(s)}/s = S_s \qquad \text{(XVII, 28)}$$

$$n_i^{(s)}/s = \Gamma_i \qquad \text{(XVII, 29)}$$

Введенная Гиббсом величина Γ_i представляет избыток числа молей компонента i в объеме поверхностного слоя с площадью $s=1$ по сравнению с числом его молей в том же объеме, если бы смежные фазы встречались у поверхности раздела без изменения их плотности. Эту величину мы будем называть *абсолютной величиной гиббсовской адсорбции* (часто ее называют короче — *гиббсовской адсорбцией*) или даже просто *адсорбцией* компонента i у данной поверхности *.

Целесообразно определить избыточную свободную энергию поверхностного слоя (сокращенно — свободную поверхностную энергию) аналогично определению свободной энергии объемной фазы (см. стр. 109). В соответствии с уравнением (XVII, 24)

$$F^{(s)} = U^{(s)} - TS^{(s)} = \sigma s + \sum_i \mu_i n_i^{(s)} \qquad \text{(XVII, 30)}$$

Из этого определения и из уравнения (XVII, 25) следует, что

$$dF^{(s)} = -S^{(s)}\,dT + \sigma\,ds + \sum_i \mu_i\,dn_i^{(s)} \qquad \text{(XVII, 31)}$$

* При малых концентрациях компонента i в объемных фазах гиббсовская адсорбция Γ_i (избыток) близка к поверхностной концентрации α_i (см. стр. 501), при больших концентрациях в объемных фазах Γ_i отличается от α_i.

Уравнение (XVII, 31) позволяет определить межфазное поверхностное натяжение σ как *свободную поверхностную энергию* единицы поверхности

$$\sigma = \left(\frac{\partial F^{(s)}}{\partial s}\right)_{T,\, n_i^{(s)},\, \ldots} \qquad \text{(XVII, 32)}$$

при постоянной температуре и постоянном составе слоя [сравни с уравнением (XVII, 16)]. Как было указано выше, эта величина аналогична давлению в объемной фазе. Величину σ можно рассматривать как свободную энергию единицы поверхности и как силу, действующую на единицу длины контура поверхности раздела фаз.

Беря полный дифференциал $F^{(s)}$ из выражения (XVII, 30) и сравнивая результат с уравнением (XVII, 31), получаем снова фундаментальное уравнение Гиббса (XVII, 25), а для постоянной температуры — уравнение (XVII, 26).

Из уравнений (XVII, 26) и (XVII, 29) следует, что при постоянной температуре для единицы поверхности

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i\,d\mu_i \qquad \text{(XVII, 33)}$$

Это уравнение называется *адсорбционным уравнением* (*адсорбционной формулой*) *Гиббса*.

Свободная поверхностная энергия слоя, площадь поверхности которого равна единице, будет

$$F_s = \sigma + \sum_i \mu_i \Gamma_i \qquad \text{(XVII, 34)}$$

§ 4. Применение адсорбционной формулы Гиббса. Поверхностно-активные и инактивные вещества

1) Адсорбция на поверхности жидкости не растворяющегося в ней газа. Рассмотрим на поверхности воды (компонент 1) адсорбцию пара какого-либо чистого не растворимого в воде вещества, например насыщенного углеводорода (компонент 2). В этом случае адсорбционное уравнение Гиббса (XVII, 33) принимает вид:

$$-d\sigma = \Gamma_1\,d\mu_1 + \Gamma_2\,d\mu_2 \qquad \text{(XVII, 35)}$$

Так как вода практически не растворяет насыщенные углеводороды, ее химический потенциал в объеме, а следовательно, и на поверхности не изменяется, $d\mu_1 = 0$. Поэтому формула Гиббса (XVII, 35) сводится к уравнению

$$-d\sigma = \Gamma_2\,d\mu_2 \qquad \text{(XVII, 36)}$$

Учитывая, что согласно уравнению (V, 26a) изменение химического потенциала пара (идеального газа), давление которого равно p, составляет

$$d\mu = RTd\ln p$$

получаем из уравнения (XVII, 36)

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT}\cdot\frac{\partial\sigma}{\partial\ln p} = -\frac{p}{RT}\cdot\frac{\partial\sigma}{\partial p} \qquad \text{(XVII, 36a)}$$

Таким образом, зная зависимость поверхностного натяжения σ нерастворяющей жидкости 1 от давления p пара компонента 2 над жидкостью, можно по этой формуле определить адсорбцию пара этого компонента.

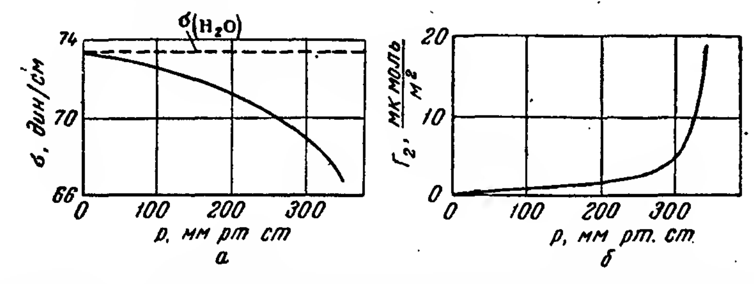


Рис. XVII, 5. Зависимость от парциального давления *н*-пентана в газовой фазе: *а* — поверхностного натяжения σ на границе вода — пар; *б* — адсорбции Γ_2 *н*-пентана.

На рис. XVII, 5 изображена измеренная зависимость поверхностного натяжения σ на границе вода — пар от парциального давления p пара *н*-пентана при 15° С и вычисленная из нее по формуле Гиббса (XVII, 36a) изотерма адсорбции *н*-пентана на поверхности воды, т. е. зависимость Γ_2 от p. Вследствие слабого взаимодействия неполярного насыщенного углеводорода с водой (адсорбат — адсорбент) и относительно сильного взаимного притяжения между самими молекулами углеводорода (адсорбат — адсорбат) эта изотерма вогнута (см. стр. 430 и 431, а также 450—453).

2) **Адсорбция на поверхности жидкости растворенного в ней вещества.** Если второй компонент растворяется в объемной фазе первого, например низкомолекулярный спирт в воде, химический потенциал воды изменяется. Однако и в этом случае также можно пользоваться вместо полной формулы (XVII, 35) сокращенной формулой Гиббса (XVII, 36), если выбрать положение поверхности s, относительно которой определяются величины адсорбции, так, чтобы величина адсорбции растворителя была равна нулю ($\Gamma_1 = 0$). Этого можно добиться, перемещая поверхность s в сторону фазы I или фазы II до тех пор, пока положительный избыток компонента I по одну сторону поверхности s не будет точно компенсировать отрицательный его избыток по другую сторону. Тогда

$$-d\sigma = \Gamma_2^{(1)}\,d\mu_2 \qquad \text{(XVII, 37)}$$

где верхний индекс$^{(1)}$ у величины Γ_2 указывает на выбор положения поверхности, при котором $\Gamma_1 = 0$. Такой выбор представляет известные неудобства, так как при увеличении концентрации c_2 компонента 2 в объемной фазе положение поверхности, для которой $\Gamma_1 = 0$, изменяется. Однако в области небольших концентраций c_2 объемного раствора это изменение невелико, так что для сильно адсорбирующихся веществ положение поверхности, для которого $\Gamma_1 = 0$, не отличается от положения физической поверхности раздела. Так как $d\mu_2 = RTd\ln a_2$, где a_2 — активность компонента 2 в объеме раствора II, то по формуле Гиббса (XVII, 37)

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{RT}\cdot\frac{\partial\sigma}{\partial\ln a_2} = -\frac{a_2}{RT}\cdot\frac{\partial\sigma}{\partial a_2} \approx -\frac{c_2}{RT}\cdot\frac{\partial\sigma}{\partial c_2} \qquad \text{(XVII, 37a)}$$

По этой формуле можно вычислить из изотермы $\sigma = f(c_2)$ изотерму адсорбции $\Gamma_2^{(1)} = \varphi(c_2)$.

При растворении в воде органических веществ, молекулы которых имеют неполярную часть — углеводородный радикал и полярную часть — группу OH (спирты), COOH (кислоты), NH_2 (амины) и т. п. (т. е. веществ, дающих водные растворы с положительными отклонениями от закона Рауля), взаимодействие между молекулами воды в объеме раствора больше взаимодействий между молекулами воды и молекулами (в целом) этих веществ, поэтому эти вещества будут преимущественно выталкиваться из объема раствора на поверхность, т. е. их адсорбция $\Gamma_2 > 0$. Вследствие накопления на поверхности этих веществ, молекулярное взаимодействие в поверхностном слое уменьшается и поверхностное натяжение σ с ростом концентрации c_2 падает.

С увеличением углеродной цепи молекулы таких веществ сильнее выталкиваются на поверхность и сильнее понижают поверхностное натяжение. Предельное значение понижения поверхностного натяжения с концентрацией, т. е. величина $-(\partial\sigma/\partial c_2)_{c_2\to 0}$, называется *поверхностной активностью*. Вещества, понижающие поверхностное натяжение растворителя, называются *поверхностно-активными*, для них $\frac{d\sigma}{dc_2} < 0$ и $\Gamma_2 > 0$. В гомологическом ряду жирных кислот, спиртов и аминов поверхностная активность увеличивается приблизительно в геометрической прогрессии (правило Траубе).

Поверхностно-активные вещества могут накапливаться на поверхности воды в больших количествах, покрывая ее полностью, так что поверхностное натяжение может сильно понизиться, а концентрация поверхностно-активного вещества — достигнуть предельного значения, соответствующего плотной упаковке его молекул в поверхностном слое. Например, при адсорбции жирных спиртов или

кислот их молекулы вначале ориентируются на поверхности воды плашмя, что отвечает большей энергии взаимодействия с водой как группы OH или COOH, так и неполярной части молекул. По мере увеличения концентрации c_2 молекулы в поверхностном слое переориентируются, образуя более плотную упаковку, при которой их полярные группы обращены к воде, а неполярные углеводородные радикалы расположены вертикально (или наклонно), образуя так называемый «частокол Лэнгмюра» (рис. XVII,6).

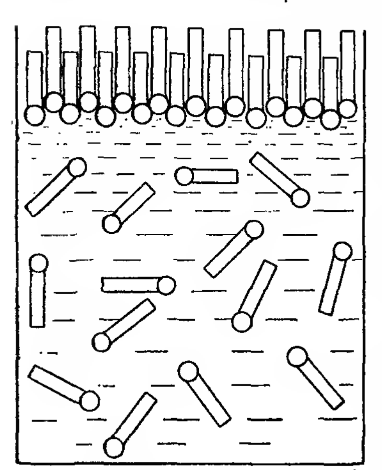


Рис. XVII, 6. Схема «частокола Лэнгмюра» при адсорбции на поверхности водный раствор — пар молекул поверхностно-активного вещества из водного раствора.

Если в воде растворены неорганические соли, например сильные электролиты, дающие отрицательные отклонения от закона Рауля, взаимодействие ионов с молекулами воды больше, чем взаимодействие между самими молекулами воды, поэтому ионы преимущественно распределяются в объеме водного раствора. В этом случае $\Gamma_2<0$ и $\frac{\partial\sigma}{\partial c_2}>0$. Вещества, повышающие поверхностное натяжение растворителя и адсорбирующиеся отрицательно, называются *поверхностно-инактивными* (неактивными). В случае поверхностно-инактивных веществ, например ионов неорганических солей, концентрация воды в поверхностном слое меняется мало, так как даже

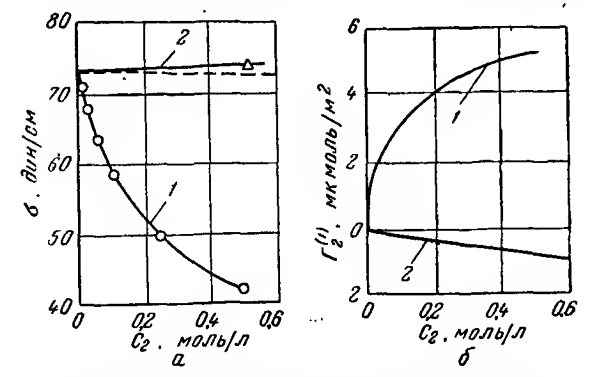


Рис. XVII, 7. Изотермы поверхностного натяжения (*а*) и изотермы адсорбции (*б*) водных растворов:
1 — масляной кислоты; *2* — азотнокислого калия.

попадающие в поверхностный слой ионы сильно гидратированы. Поэтому поверхностно-инактивные вещества повышают поверхностное натяжение лишь слабо и их адсорбция (отрицательная) мала. На рис. XVII, 7 показаны изотермы поверхностного натяжения и соответствующие изотермы адсорбции, вычисленные по формуле Гиббса (XVII, 37а) для водных растворов масляной кислоты (поверхностно-активное вещество) и азотнокислого калия (поверхностно-инактивное вещество).

Важный случай представляет адсорбция на поверхности металлических расплавов. Простым примером этого является адсорбция на поверхности амальгам. Щелочные металлы по отношению к ртути являются поверхностно-активными. Они чрезвычайно сильно понижают поверхностное натяжение ртути. Внесение цезия в ртуть в количестве тысячной доли атомного процента уменьшает поверхностное натяжение на одну треть, позволяя амальгаме проникать в весьма тонкие капилляры. На рис. XVII, 8 показаны изотермы $\sigma=f(c_2)$ для амальгам некоторых щелочных металлов.

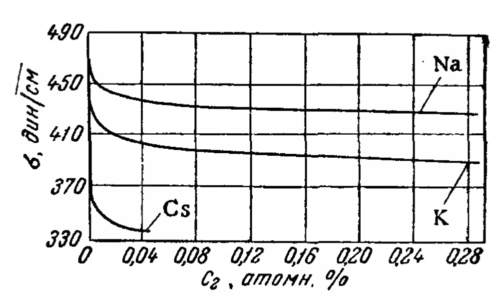


Рис. XVII, 8. Зависимость поверхностного натяжения амальгам щелочных металлов от их концентрации.

Поверхностная активность щелочных металлов по отношению к ртути и ее рост с увеличением ионного радиуса были объяснены В. К. Семенченко влиянием электростатического потенциала кулоновских сил ε/r, зависящего от заряда ε и радиуса r ионов растворителя (ртути), и растворенных в ней ионов других металлов. Ионы с меньшими величинами отношения заряда к радиусу, например ионы щелочных металлов (особенно ионы цезия), выталкиваются на поверхность из объема расплава, содержащего преимущественно ионы с большими величинами этого отношения, т. е. сильнее взаимодействующими друг с другом.

§ 5. Нерастворимые пленки монослоев. Поверхностное давление монослоя. Уравнения состояния монослоя

По мере увеличения углеводородной части молекулы поверхностно-активных веществ их растворимость в воде быстро уменьшается. В ряду насыщенных жирных кислот уже валериановая кислота ограниченно растворима в воде; высокомолекулярные кислоты практически нерастворимы. Однако они легко образуют на поверхности воды тонкие пленки толщиной в одну молекулу, так называемые *нерастворимые монослои*. Монослой можно получить, нанося на поверхность воды каплю раствора нелетучего и нерастворимого в воде (т. е. достаточно высокомолекулярного) поверхностно-активного вещества в легко испаряющемся растворителе.

Получают монослои в так называемом корыте (ванне) Лэнгмюра типа большой фотографической кюветы. Поперек этой кюветы по поверхности жидкости

можно передвигать барьер, который отделяет поверхность воды, покрытую монослоем, от поверхности чистой воды. На единицу длины этого барьера со стороны поверхности чистой воды действует (в сторону воды) сила, равная поверхностному натяжению чистой воды, σ_1, а со стороны монослоя нерастворимого и нелетучего поверхностно-активного вещества на единицу длины барьера действует (в сторону монослоя) меньшая сила, равная поверхностному натяжению σ. Разность этих сил

$$\sigma_1 - \sigma = \pi \qquad \text{(XVII, 38)}$$

действующая на единицу длины барьера в сторону чистой воды и стремящаяся расширить монослой, называется *поверхностным давлением* слоя. Она представляет двумерный аналог давления p объемных фаз. Для того чтобы барьер находился в равновесии при данном значении π, к нему надо приложить противоположную силу со стороны чистой жидкости, равную π (на единицу длины барьера). Измерить поверхностное давление можно весами Лэнгмюра — Адама

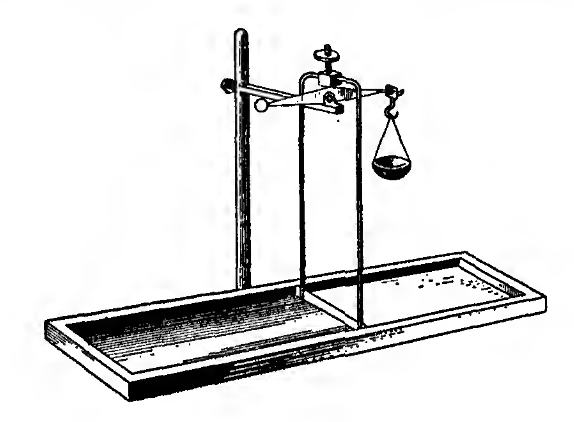


Рис. XVII, 9. Схема определения поверхностного давления монослоев нерастворимых веществ на поверхности воды с помощью весов Лэнгмюра — Адама.

(рис. XVII, 9). Нагружая коромысло весов, создают силу, действующую на барьер в направлении, противоположном направлению силы поверхностного давления. Когда обе силы уравновешиваются, барьер перестает перемещаться. Измерив в этом положении равновесия величину нагрузки на коромысло, можно найти величину поверхностного давления.

Двумерный аналог мольного объема представляет площадь ω, приходящуюся в поверхностном слое на одну молекулу адсорбата. Она получается делением площади, занятой всем монослоем, на число молекул нанесенного вещества. Зависимость между π и ω аналогична зависимости между давлением и мольным объемом в трехмерной фазе, поэтому уравнение $\pi = f(\omega)$ называют *уравнением двумерного состояния*. На рис. XVII, 10 показаны некоторые типичные кривые зависимости π от ω.

В случае разреженных монослоев можно говорить о предельном идеальном состоянии двумерного газа (при малых π и больших ω)

$$\pi\omega = kT \qquad \text{(XVII, 39)}$$

аналогичном трехмерному идеальному газу, а также о состояниях, аналогичных состояниям реальных газов. Сюда относятся, например, монослои, подчиняющиеся двумерному аналогу уравнения Ван-дер-Ваальса

$$\left(\pi + \frac{a}{\omega^2}\right)(\omega - b) = kT \qquad \text{(XVII, 40)}$$

в котором константа a характеризует силы взаимного притяжения адсорбат—адсорбат, а константа b — силы отталкивания, т. е. площадь, приходящуюся на молекулу адсорбата в плотном монослое. При этом возможно исследовать критические условия и фазовые переходы в конденсированные двумерные состояния. Такие фазовые переходы видны на рис. XVII, 10 (скачкообразные изменения ω при постоянных значениях π). Сильно сжатые пленки часто подчиняются уравнению состояния

$$\pi = m - n\omega \qquad \text{(XVII, 41)}$$

где m и n при постоянной температуре константы.

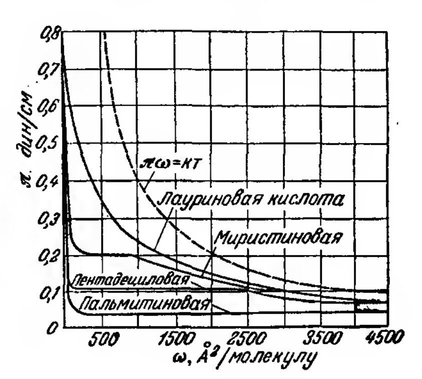


Рис. XVII, 10. Зависимость поверхностного давления π монослоев органических кислот от величин площади ω.

Во время сжатия монослоев вытянутые молекулы часто изменяют ориентацию, например, от горизонтальной или плоской ориентации, когда оси молекул расположены параллельно поверхности в разреженном слое, к вертикальной ориентации, когда оси молекул расположены наклонно или перпендикулярно поверхности в сжатом слое. При дальнейшем сжатии, слой нерастворимого поверхностно-активного вещества уже не может оставаться мономолекулярным, начинает сморщиваться и разрушаться.

Большое практическое значение имеют механические и электрические свойства монослоев. Сильные взаимодействия между длинными углеводородными цепями параллельно ориентированных молекул плотного нерастворимого монослоя придают ему высокую прочность, а наличие дипольных моментов в функциональных концевых группах — свойства двойного электрического слоя.

Исследование монослоев играет большую роль в коллоидной химии и биохимии. Предельные величины ω для сильно сжатых монослоев определяют при исследовании размеров и конфигурации сложных органических молекул.

§ 6. Связь между уравнением состояния и изотермой адсорбции

Исследуя адсорбцию на жидких поверхностях, измеряют поверхностное давление $\pi = \sigma_1 - \sigma$ в зависимости от площади ω, приходящейся на молекулу (нерастворимые монослои), или поверхностное натяжение в зависимости от концентрации поверхностно-активного вещества в объемной фазе c_2 (монослои растворимых или летучих веществ). В первом случае величину адсорбции на поверхности жидкости можно определить, зная количество нанесенного на поверхность нелетучего и нерастворимого вещества, образующего монослой, и занимаемую монослоем на поверхности жидкости площадь. Во втором случае величина адсорбции на поверхности жидкости непосредственно не измеряется. Она может быть вычислена из зависимости σ от c_2 с помощью уравнения Гиббса

(XVII, 37а). Наоборот, в случае адсорбции на поверхности достаточно высокодисперсных твердых тел измеряется (в зависимости от парциального давления или концентрации адсорбируемого вещества в объемной фазе) именно величина адсорбции. Для определения поверхностного давления π в этом случае также может быть применено уравнение Гиббса, поскольку оно связывает три величины: поверхностное натяжение, адсорбцию и давление адсорбата в газовой фазе.

Так как по формуле (XVII, 38) $\pi = \sigma_1^{\circ} - \sigma$, то $d\pi = -d\sigma$. При адсорбции из паров и не сильно сжатых газов или разбавленных растворов $\Gamma \approx \alpha = \frac{1}{\omega}$; подставляя это значение в уравнение Гиббса (XVII, 36а), получаем (индекс 2 в этом уравнении в дальнейшем отбрасываем):

$$\frac{1}{\omega} = \alpha = \frac{1}{kT} \cdot \frac{\partial \pi}{\partial \ln p} \qquad \text{(XVII, 42)}$$

Решая это уравнение относительно $d \ln p$ и интегрируя, получаем:

$$\ln p = \frac{1}{kT} \int \omega \, d\pi + B \qquad \text{(XVII, 43)}$$

где B — константа интегрирования, зависящая от температуры.

Подставляя сюда из уравнения состояния зависимость π от ω, можно получить изотерму адсорбции $\alpha = f(p)$. Наоборот, подставляя в уравнение (XVII, 42) зависимость $\alpha = f(p)$, т. е. уравнение изотермы адсорбции, можно найти соответствующее ему уравнение состояния:

$$d\pi = kT \frac{\alpha}{p} \, dp = kT \frac{dp}{\omega p} \qquad \text{(XVII, 42а)}$$

Например, в начальной части изотермы адсорбции на однородной поверхности адсорбция пропорциональна (см. уравнение XVI, 3а) давлению (область Генри), следовательно, $d \ln \alpha = d \ln p$, поэтому из уравнения (XVII, 42а) получается $d\pi = kT d\alpha$ и $\pi = kT\alpha$ или $\pi\omega = kT$, т. е. уравнение (XVII, 39).

Таким образом, у р а в н е н и е и з о т е р м ы а д с о р б ц и и Г е н р и с о о т в е т с т в у е т у р а в н е н и ю с о с т о я н и я и д е а л ь н о г о д в у м е р н о г о г а з а.

Можно поступить наоборот и подставить в уравнение (XVII, 43) значение поверхностного давления из уравнения (XVII, 40), являющегося уравнением двухмерного состояния нелокализованного адсорбционного слоя, аналогичным уравнению Ван-дер-Ваальса для трехмерного состояния, т. е.

$$\pi = \frac{kT}{\omega - b} - \frac{a}{\omega^2} \qquad \text{(XVII, 40а)}$$

Таким путем можно найти соответствующую этому уравнению состояния изотерму адсорбции.

Действительно, из уравнения (XVII, 40а) следует, что

$$d\pi = -\frac{kT \, d\omega}{(\omega - b)^2} + \frac{2a \, d\omega}{\omega^3} \qquad \text{(XVII, 44)}$$

Подставим это выражение в уравнение (XVII, 43):

$$\ln p = -\int \frac{\omega \, d\omega}{(\omega - b)^2} + \frac{2a}{kT} \int \frac{d\omega}{\omega^2} + B$$

Принимая во внимание, что

$$\frac{\omega}{(\omega - b)^2} = \frac{\omega - b + b}{(\omega - b)^2} = \frac{1}{\omega - b} + \frac{b}{(\omega - b)^2}$$

получим после интегрирования

$$\ln p = -\ln(\omega - b) + \frac{b}{\omega - b} - \frac{2a}{kT\omega} + B \qquad \text{(XVII, 45)}$$

Так как $b = \omega_m$ — площадь, занимаемая молекулой в плотном монослое, а по уравнению (XVI, 15) $\omega_m/\omega = \alpha/\alpha_m = \theta$ — заполнение поверхности, то, при подстановке константы $B = \ln \omega_m - \ln K_1$ (где K_1 — константа) и потенцировании уравнения (XVII, 45), получим уравнение изотермы адсорбции

$$p = \frac{\theta}{K_1 (1 - \theta)} \cdot e^{\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{2a\theta}{kTb}} \qquad \text{(XVII, 46)}$$

или, обозначая для сокращения записи

$$\frac{2a}{kTb} = K_2 \qquad \text{(XVII, 47)}$$

получим это уравнение изотермы адсорбции в форме

$$p = \frac{\theta}{K_1 (1 - \theta)} \cdot e^{\frac{\theta}{1-\theta} - K_2\theta} \qquad \text{(XVII, 46а)}$$

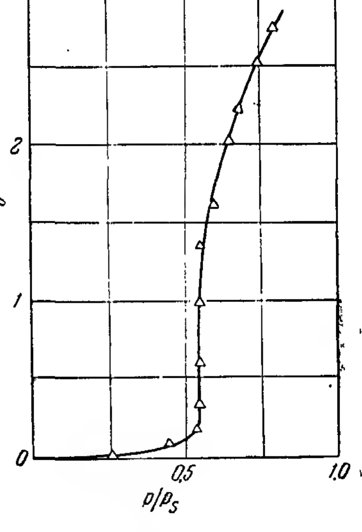


Рис. XVII, 11. Изотерма адсорбции NH_3 при $-78°$ C на однородной поверхности графитированной сажи.

Нелокализованная адсорбция с двумерной конденсацией.

Это *уравнение мономолекулярной нелокализованной адсорбции на однородной поверхности*, приближенно учитывающее взаимодействия адсорбат — адсорбат, получено Хиллом. Наряду с уравнением (XVI, 36), описывающим изотермы мономолекулярной локализованной адсорбции (см. стр. 431), уравнение (XVII, 46а) хорошо описывает многие изотермы нелокализованной адсорбции паров на однородной поверхности, так что этими двумя уравнениями можно приближенно описать все изотермы мономолекулярной адсорбции на однородных поверхностях. В зависимости от соотношения константы K_1 (учитывающей взаимодействие адсорбат—адсорбент) и константы K_2 (учитывающей взаимодействие адсорбат — адсорбат) форма изотермы (XVII, 46а) может быть различной — от вогнутой во всем интервале давлений до S-образной и, наконец, до изотермы с вертикальным разрывом, указывающим на двумерную конденсацию, что, например, имеет место при адсорбции аммиака на однородной поверхности графитированной сажи при температурах ниже критической (рис. XVII, 11).

Критическая температура двумерного состояния составляет обычно около 0,5—0,6 от критической температуры объемного состояния.

Для определения констант a и b уравнения изотермы (XVII, 46) экспериментальные величины адсорбции пересчитывают в величины заполнения поверхности θ (см. стр. 418, 422) и полученные значения θ вводят в линейную форму уравнения (XVII, 46а), получающуюся после его логарифмирования:

$$\frac{\theta}{1-\theta}+\ln\frac{\theta}{1-\theta}-\ln p=\ln K_1+K_2\theta \qquad \text{(XVII, 46б)}$$

Откладывая на оси ординат значения $\theta/(1-\theta)+\lg\theta/(1-\theta)-\ln p$, а на оси абсцисс значения θ, получают в случае мономолекулярной нелокализованной адсорбции

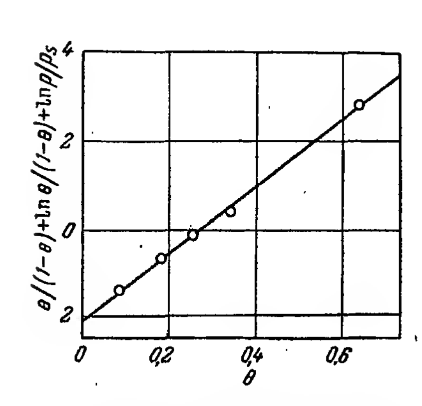


Рис. XVII, 12. Изотерма адсорбции NH_3 при $-78°$ C на однородной поверхности графитированной сажи (см. рис. XVII, 11), представленная в координатах линейной формы (XVII, 46, б) уравнения изотермы мономолекулярной нелокализованной адсорбции Хилла. Величина $\omega_{m\,NH_3}=17$ Å^2.

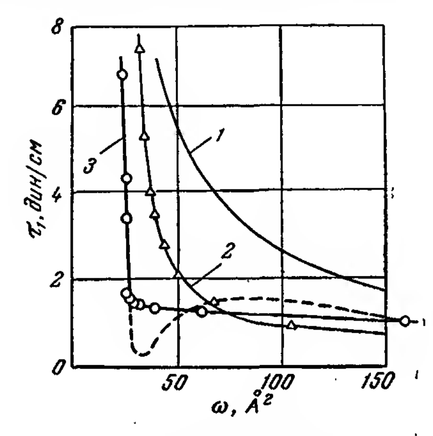


Рис. XVII, 13. Кривые уравнения состояния адсорбированных слоев на поверхности графитированной сажи при $-78°$ C:

1 — идеальный двумерный газ; *2* — SF_6; *3* — NH_3. Пунктирная линия вычислена по уравнению (XVII, 40а).

на однородной поверхности прямую линию, наклон которой дает константу K_2, а отсекаемый на оси ординат отрезок — константу K_1 (рис. XVII, 12). Зная $b=\omega_m$, из значения K_2 по формуле (XVII, 47) находят константу a. По значениям констант a и b с помощью соответствующего уравнения состояния (XVII, 40а) можно найти зависимость поверхностного давления π от величины площади ω, приходящейся на молекулу адсорбата. На рис. XVII, 13 представлены вычисленные из изотерм адсорбции кривые уравнения состояния для типичных случаев нелокализованной адсорбции на поверхности графитированной сажи при $-78°$ C: адсорбция без взаимодействия адсорбат—адсорбат [идеальный двумерный газ, уравнение состояния (XVII, 39)]; адсорбция SF_6 [сильное взаимодействие адсорбат—адсорбат, уравнение состояния (XVII, 40а), температура выше двумерной критической] и адсорбция NH_3 [сильное взаимодействие адсорбат—адсорбат, уравнение состояния (XVII, 40а), температура ниже двумерной критической]. В последнем случае уравнение двумерного состояния (XVII, 40) имеет вид, типичный для фазового перехода первого рода, т. е. это уравнение

имеет три действительных корня. В этом случае происходит двумерная конденсация: при постоянном значении π происходит скачкообразное изменение значения ω от величины, характерной для двумерного пара, до величины, характерной для двумерной жидкости. Применяется также уравнение двумерного состояния в вириальной форме (см. стр. 133).

§ 7. Изменение свободной энергии при адсорбции

Рассмотрим, как изменяется при адсорбции свободная энергия системы.

В начальном состоянии система состоит из чистого адсорбента (1) с поверхностью $s=1$ и поверхностным натяжением σ_1 и из n_2 молей чистого жидкого адсорбата (2), находящегося отдельно при давлении p_s (см. схему опыта на рис. XVI, 13, стр. 432). В этом состоянии свободная энергия системы согласно уравнению (XVII, 34)

$$F^{\circ}=\sigma_1+\Gamma_1^{\circ}\mu_1^{\circ}+n_2\mu_2^{\circ} \qquad \text{(XVII, 48)}$$

где Γ_1° — величина адсорбции самого вещества адсорбента у поверхности раздела (величина его автоадсорбции), а μ_1° и μ_2° — химические потенциалы адсорбента и адсорбата в этом начальном состоянии. Введем теперь n_2 молей вещества 2 в пространство с адсорбентом (например, в ампулу *1* на рис. XVI, 13). Это вещество в количестве Γ_2 адсорбируется на поверхности адсорбента, а в количестве $n_2'=n_2-\Gamma_2$ останется в газовой фазе над адсорбентом (в так называемом «мертвом объеме»). В конечном равновесном состоянии свободная энергия системы [см. уравнения (XVII, 34), (V, 11) и (IV, 13)]

$$F=\sigma+\Gamma_1\mu_1+\Gamma_2\mu_2+n_2'(-RT+\mu_2) \qquad \text{(XVII, 49)}$$

где σ — поверхностное натяжение после адсорбции, Γ_1 и Γ_2 — величины адсорбции, μ_1 и μ_2 — химические потенциалы адсорбента и адсорбата в состоянии равновесия. Изменение свободной энергии при переходе рассматриваемой системы из начального состояния в равновесное конечное

$$F-F^{\circ}=\sigma-\sigma_1+\Gamma_1\mu_1-\Gamma_1^{\circ}\mu_1^{\circ}+\Gamma_2(\mu_2-\mu_2^{\circ})+n_2'(-RT+\mu_2-\mu_2^{\circ}) \qquad \text{(XVII, 50)}$$

Обычно мертвый объем газа над адсорбентом очень мал, так что $n_2'\ll\Gamma_2\approx n_2$, поэтому

$$F-F^{\circ}=\sigma-\sigma_1+\Gamma_1\mu_1-\Gamma_1^{\circ}\mu_1^{\circ}+\Gamma_2(\mu_2-\mu_2^{\circ}) \qquad \text{(XVII, 51)}$$

Если адсорбент не растворяет объемно вещество 2, то $\mu_1=\mu_1^{\circ}$ и $\Gamma_1=\Gamma_1^{\circ}$, так что

$$F-F^{\circ}=\sigma-\sigma_1+\Gamma_2(\mu_2-\mu_2^{\circ}) \qquad \text{(XVII, 52)}$$

или сокращенно

$$\Delta F=\Delta\sigma+\Gamma_2\,\Delta\mu_2 \qquad \text{(XVII, 52а)}$$

Таким образом, в общем случае, когда химический потенциал адсорбата при адсорбции изменяется, изменение свободной энергии системы больше изменения поверхностного натяжения.

Величину $\Delta\mu_2$ можно вычислить, зная (см. стр. 469) давление насыщенного пара адсорбата p_s (в исходном состоянии — над чистой жидкостью 2) и давление пара p адсорбата, находящегося в равновесии с адсорбционным слоем при величине адсорбции Γ_2:

$$\Delta\mu_2 = RT \ln p/p_s \qquad \text{(XVII, 53)}$$

Подставив это выражение в уравнение (XVII, 52а), получим:

$$\Delta F = \Delta\sigma + \Gamma_2 RT \ln p/p_s \qquad \text{(XVII, 54)}$$

При адсорбции на однородной поверхности в пределах монослоя (см. стр. 450) величина $-\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma$ равна поверхностному давлению π. В области малых заполнений (малых p) согласно уравнению (XVII, 39) $\pi = kT\alpha = RT\Gamma_2$, откуда $\pi/\Gamma_2 = RT$, так что среднее мольное изменение свободной энергии при адсорбции составляет

$$\frac{\Delta F}{\Gamma_2} = RT\left(\ln \frac{p}{p_s} - 1\right) \qquad \text{(XVII, 55)}$$

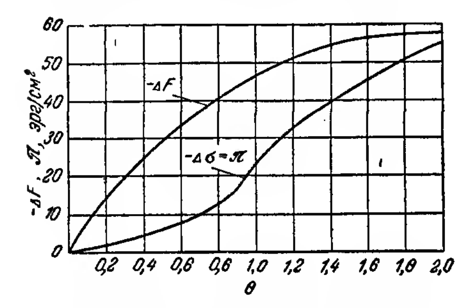


Рис. XVII, 14. Зависимость изменения свободной энергии ΔF и изменения поверхностного натяжения (поверхностного давления) $-\Delta\sigma = \pi$ от заполнения θ однородной поверхности графитированной сажи бензолом.

Таким образом, мольное изменение поверхностного натяжения $-\Delta\sigma/\Gamma_2$ (равное π/Γ_2) при адсорбции на однородной поверхности в области малых заполнений имеет для различных адсорбентов общий предел RT, в то время как мольное изменение свободной энергии $\Delta F/\Gamma_2$ по абсолютной величине много больше RT; его зависимость от природы адсорбента и адсорбата выражается членом $RT \ln p/p_s$. Абсолютная величина этого члена с уменьшением величины p быстро растет, причем по-разному для различных адсорбционных систем в зависимости от наклона изотермы адсорбции.

На рис. XVII, 14 показаны кривые зависимости $-\Delta F$ и $\pi = -\Delta\sigma$ от заполнения поверхности $\theta = \alpha_2/\alpha_{m,2} = \alpha_2 N_A \omega_{m,2} \approx \Gamma_2 N_A \omega_{m,2}$ для адсорбции пара бензола на однородной поверхности графитированной сажи (соответствующая изотерма адсорбции представлена на рис. XVI, 1 и на рис. XVI, 6). Из рис. XVII, 14 видно, что в области малых заполнений, соответствующих малым равновесным давлениям, величина $-\Delta F > \pi$, и только при $p \to p_s$, когда $\Delta\mu_2 \to 0$, величина $-\Delta F$ начинает сближаться с величиной π.

При адсорбции на твердых адсорбентах измеряется не изотерма $\sigma = f(\omega)$, но изотерма адсорбции $\alpha_2 \approx \Gamma_2 = \varphi(p)$, поэтому для расчета ΔF величину $\Delta\sigma$ в формуле (XVII, 52а) надо выразить через изотерму адсорбции. Это можно сделать с помощью адсорбционного уравнения Гиббса (XVII, 36), которое, учитывая, что σ_1 и μ_2° — величины постоянные (поскольку они относятся к произвольно выбранному начальному состоянию, в нашем случае к чистому адсорбенту 1 и к чистой жидкости 2), можно записать так:

$$-d\Delta\sigma = \Gamma_2\, d\Delta\mu_2 \qquad \text{(XVII, 36б)}$$

Интегрируя это уравнение от начального состояния чистой поверхности, когда $\sigma = \sigma_1$, $\Gamma_2 = 0$, получаем:

$$-\Delta\sigma = \int \Gamma_2\, d\Delta\mu_2 \qquad \text{(XVII, 56)}$$

Вводя это выражение в уравнение (XVII, 52а), получаем:

$$\Delta F = \Gamma_2 \Delta\mu_2 - \int \Gamma_2\, d\Delta\mu_2 \qquad \text{(XVII, 57)}$$

В соответствии с формулой интегрирования по частям это дает

$$\Delta F = \int_0^{\Gamma_2} \Delta\mu_2\, d\Gamma_2 \qquad \text{(XVII, 58)}$$

или

$$\Delta F = \int_0^{\Gamma_2} RT \ln p/p_s\, d\Gamma_2 \qquad \text{(XVII, 59)}$$

Величина ΔF представляет собой *интегральное изменение свободной энергии при адсорбции*. Убыль свободной энергии равна *интегральной работе адсорбции*

$$A = -\Delta F \qquad \text{(XVII, 60)}$$

Дифференцируя выражение (XVII, 58) по Γ_2, находим выражение для дифференциального изменения свободной энергии при адсорбции:

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial \Gamma_2} = \Delta\mu_2 \qquad \text{(XVII, 61)}$$

Таким образом, дифференциальное изменение свободной энергии при адсорбции равно изменению химического потенциала адсорбата при переходе моля адсорбата из исходного состояния (в рассматриваемом случае из состояния жидкости, $p = p_s$) в адсорбционный слой.

Величину

$$A_a = -\Delta\mu_2 = RT \ln \frac{p_s}{p} \qquad \text{(XVII, 62)}$$

называют *дифференциальной работой адсорбции*. Дифференциальная работа адсорбции при данном заполнении поверхности может быть легко вычислена по формуле (XVII, 62) из значения абсциссы данной точки изотермы адсорбции через равновесное давление в газовой фазе над адсорбентом p (значение ординаты дает величину адсорбции или заполнение поверхности, для которого вычисляется величина A_a).

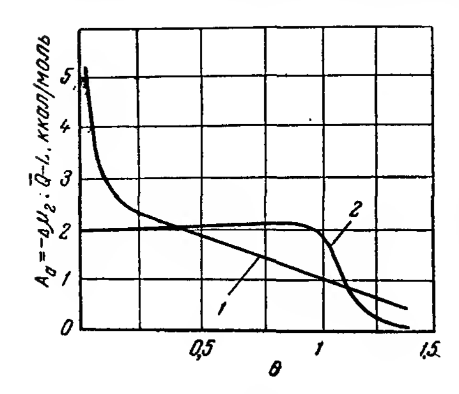


Рис. XVII, 15. Зависимость от заполнения θ однородной поверхности графитированной сажи бензолом:
1 – дифференциальной работы адсорбции; 2 – дифференциальной чистой теплоты адсорбции.

На рис. XVII, 15 кривая *1* представляет зависимость дифференциальной работы адсорбции бензола от заполнения поверхности графитированной сажи, соответствующую изотерме самой адсорбции, приведенной на рис. XVI, 11 (стр. 431).

§ 8. Энтропия и теплота адсорбции. Изостеры адсорбции. Теплота смачивания

Дифференцируя уравнения (XVII, 61) или (XVII, 62) по T, можно найти выражение для *дифференциальной энтропии адсорбции*:

$$\frac{\partial \Delta S}{\partial \Gamma_2} = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial \Gamma_2}\right) = -\left(\frac{\partial \Delta\mu_2}{\partial T}\right)_{\Gamma_2} = -R \ln \frac{p}{p_s} + RT\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\Gamma_2} + RT\frac{d \ln p_s}{dT} \qquad \text{(XVII, 63)}$$

В это уравнение входит температурный коэффициент равновесного давления при постоянной адсорбции, так называемый *изостерический* (определенный при постоянной величине адсорбции) *температурный коэффициент*, который нужно знать, для того чтобы вычислить энтропию адсорбции.

Вводя уравнения (XVII, 63) и (XVII, 62) в уравнение $\frac{\partial \Delta U}{\partial \Gamma_2} = \frac{\partial}{\partial \Gamma_2}(\Delta F + T\Delta S)$, получаем изменение дифференциальной внутренней энергии адсорбции:

$$-\frac{\partial \Delta U}{\partial \Gamma_2} = RT^2\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\Gamma_2} - RT^2\frac{d \ln p_s}{dT} \qquad \text{(XVII, 64)}$$

Величина

$$\bar{Q}_a = RT^2\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\Gamma_2} \qquad \text{(XVII, 65)}$$

называется *изостерической теплотой адсорбции* газа или пара. Величина $L = RT^2 \ln p_s/dT$ есть теплота испарения (см. стр. 131). Поэтому разность $\bar{Q}_a - L = -\frac{\partial \Delta U}{\partial \Gamma_2}$ называется *чистой* теплотой адсорбции. В случае адсорбции газа исходное давление (например,

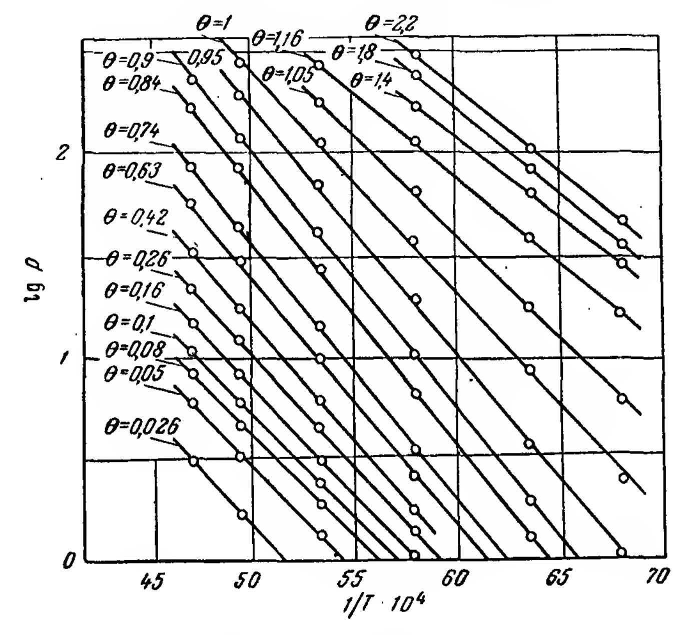


Рис. XVII, 16. Изостеры адсорбции этана при различных заполнениях поверхности графитированной сажи.

$p_0 = 1$ *атм*) не зависит от температуры, поэтому в правую часть уравнения (XVII, 64) входит только первый член.

Теплоту адсорбции определяют по уравнению (XVII, 65), зная температурную зависимость равновесного давления p, так же как при определении теплоты испарения (конденсации) из температурной зависимости давления насыщенного пара (стр. 131 и 137). Для этого необходимо определить адсорбционные равновесия по крайней мере при двух температурах (T' и T'') для одного и того же количества адсорбата Γ_2:

$$\bar{Q}_a = R\,\frac{T'T''}{T''-T'}\left(\ln \frac{p''}{p'}\right)_{\Gamma_2} \qquad \text{(XVII, 66)}$$

Для более точных определений адсорбционные равновесия исследуют при нескольких температурах. Например, получают несколько изотерм адсорбции (см. рис. XVI,5). Проводя изостеры — линии Γ_2=const (или θ=const, так как ω_m мало зависит от температуры), получают серии значений равновесного давления p при разных температурах. Откладывая соответствующие значения $\ln p$ в функции $1/T$, изображают изостеры в виде линий, наклоны которых позволяют найти $\overline{Q}_a$:

$$-\frac{\overline{Q}_a}{R} = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial 1/T}\right)_{\Gamma_2} \approx \left(\frac{\partial \ln p}{\partial 1/T}\right)_{\theta} \quad \text{(XVII, 67)}$$

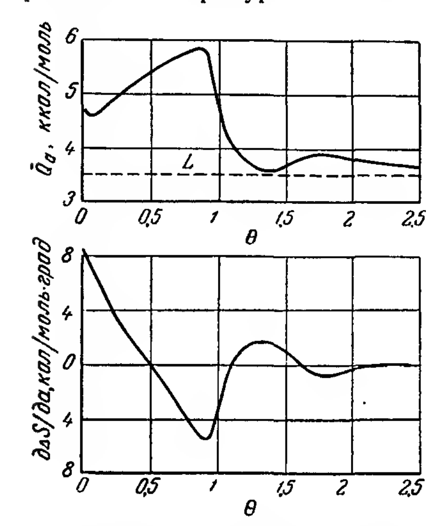


Рис. XVII, 17. Зависимость от заполнения θ поверхности графитированной сажи дифференциальных теплоты $\overline{Q}_a$ и энтропии $\frac{\partial \Delta S}{\partial a}$ адсорбции этана.

Теплота адсорбции мало зависит от T, поэтому изостеры в координатах $\lg p$, $1/T$ выражаются обычно прямыми линиями, что весьма облегчает определение $\overline{Q}_a$. На рис. XVII, 16 представлены изостеры адсорбции этана на графитированной саже, полученные из изотерм адсорбции, приведенных на рис. XVI, 5. Из рис. XVII, 16 видно, что наклон изостер изменяется с увеличением θ. По мере заполнения монослоя благодаря увеличению энергии взаимодействия адсорбат—адсорбат наклон растет, а при переходе к полимолекулярной адсорбции уменьшается. На рис. XVII, 17 приведена определенная из этих изостер зависимость теплоты адсорбции этана от заполнения θ поверхности графитированной сажи, а также зависимость дифференциальной энтропии адсорбции от θ.

В области малых заполнений обычно трудно определить малые давления p при разных температурах с нужной для построения изостеры точностью. Поэтому в этом случае предпочтительно определять теплоту адсорбции калориметрически. Впуская последовательно небольшие порции газа (пара) в калориметр с адсорбентом, измеряют выделяющийся тепловой эффект, деля который на соответствующее количество адсорбированного вещества, получают теплоты, близкие к определяемым из изостер дифференциальным теплотам адсорбции.

Определив с помощью калориметрических измерений или из изостер зависимость дифференциальной теплоты адсорбции $\overline{Q}_a$ от величины адсорбции Γ_2 или заполнения поверхности θ (рис. XVII, 15, кривая 2) и определив из одной изотермы адсорбции зависимость дифференциальной работы адсорбции A_a от θ

(рис. XVII. 15, кривая 1), можно найти соответствующую зависимость для дифференциальной энтропии адсорбции:

$$\frac{\partial \Delta S}{\partial \Gamma_2} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial \Gamma_2} - \frac{\partial \Delta F}{\partial \Gamma_2}\right) = -\frac{1}{T}\left(\overline{Q}_a - A_a\right) \quad \text{(XVII, 68)}$$

На рис. XVII, 17 представлена вычисленная из изостер зависимость дифференциальной энтропии адсорбции этана (начальное состояние — жидкий этан) от заполнения однородной поверхности графитированной сажи (см. рис. XVII, 16). Кривая дифференциальной энтропии адсорбции проходит минимум при завершении мономолекулярной адсорбции (вблизи $\theta=1$) вследствие резкого уменьшения подвижности молекул адсорбата при заполнении первого слоя. При переходе к преимущественной адсорбции во втором слое энтропия снова возрастает; с дальнейшим ростом θ энтропия адсорбата постепенно приближается к энтропии жидкости.

При погружении чистого адсорбента в жидкость поверхность раздела адсорбент — вакуум заменяется поверхностью раздела адсорбент — жидкость. При этом выделяется *теплота смачивания*.

Если адсорбент предварительно адсорбировал некоторое количество пара этой жидкости (Γ_2 на единицу его поверхности), то теплота смачивания соответственно уменьшается. После предварительного полного насыщения гладкой поверхности адсорбента паром смачивающей жидкости на поверхности адсорбента образуется жидкая пленка. При смачивании такого адсорбента жидкостью исчезает поверхность раздела жидкая пленка—пар, поэтому теплота смачивания единицы гладкой поверхности адсорбента по мере роста предварительно адсорбированного ею количества пара падает до величины полной поверхностной энергии жидкости

$$\varepsilon_2 = \sigma_2 - T\frac{d\sigma_2}{dT} \quad \text{(XVII,69)}$$

где σ_2 — поверхностное натяжение чистой жидкости.

ГЛАВА XVIII

ЭНЕРГИЯ АДСОРБЦИОННЫХ СИЛ И МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ АДСОРБЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ

§ 1. Энергия адсорбции простых неполярных молекул на неполярном адсорбенте

Между молекулами адсорбента и адсорбируемыми молекулами возможны различные виды взаимодействий, которые были перечислены в главе XVI. Здесь мы рассмотрим некоторые типичные случаи проявления этих взаимодействий при (в основном) физической адсорбции, а также приближенные методы расчета энергии этих взаимодействий *.

Простейшим случаем является адсорбция неполярной молекулы на неполярном же адсорбенте; при этом действуют лишь дисперсионные силы притяжения и силы отталкивания.

Потенциал φ взаимодействия молекулы с одним атомом неполярной решетки приближенно можно выразить, например, уравнением Леннард-Джонса:

$$\varphi \approx -Cr^{-6} + Br^{-12} \qquad \text{(XVIII, 1)}$$

Здесь r — расстояние между центрами взаимодействующих частиц, C — константа дисперсионного притяжения, B — константа отталкивания. Минус шестая степень для энергии дисперсионных сил притяжения получается теоретически (в более точных расчетах учитывается еще член с минус восьмой степенью). Минус двенадцатая степень для энергии сил отталкивания введена как удачное приближение эмпирически **. Константа дисперсионного притяжения C для многоэлектронных атомов может быть выражена через

* Принципиально общее взаимодействие в молекулярных системах рассматривается в квантовой механике с единой точки зрения, однако в приближенной теории, которая излагается в этой главе, практически удобнее общее взаимодействие подразделить на различные виды сил притяжения и на силы отталкивания.

** Часто пользуются потенциалом межмолекулярных взаимодействий Бекингема, в котором зависимость потенциала сил отталкивания от расстояния дается в виде более обоснованной теоретически экспоненциальной функции расстояния:

$$\varphi' \approx -Cr^{-6} + B'e^{-r/\rho} \qquad \text{(XVIII, 2)}$$

Здесь C — та же константа, что и в уравнении (XVIII, 1), а B' и ρ — константы отталкивания. Величина ρ для взаимодействия неполярных молекул составляет 0,28 Å, а для ионов 0,34 Å.

свойства взаимодействующих атомов с помощью различных приближенных квантово-механических формул. Лучшие результаты дает обычно выражение константы C через электрические и магнитные свойства взаимодействующих частиц (атомов, простейших молекул или групп атомов в звеньях сложных молекул) по формуле Кирквуда — Мюллера

$$C = -6mc^2 \frac{\alpha_1\alpha_2}{\alpha_1/\chi_1 + \alpha_2/\chi_2} \qquad \text{(XVIII, 3)}$$

В этой формуле $m = 9{,}1 \cdot 10^{-28}$, *г* — масса электрона, $c = 3{,}00 \cdot 10^{10}$ *см/сек* — скорость света, α_1 и α_2 — поляризуемости, а χ_1 и χ_2 — диамагнитные восприимчивости взаимодействующих частиц. Таким образом, константа C вычисляется из свойств отдельно взятых частиц. Константа отталкивания B не может быть вычислена подобным образом. Однако при сближении взаимодействующих частиц 1 и 2 до равновесного расстояния $r = r_0$ силы отталкивания уравновешивают силы притяжения, т. е. потенциальная энергия φ при $r = r_0$ проходит через минимум:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right)_{r=r_0} = 0 \qquad \text{(XVIII, 4)}$$

Это условие позволяет неизвестную константу B заменить равновесным расстоянием r_0, которое может быть определено из размеров взаимодействующих частиц.

Рассмотрим в качестве примера адсорбцию аргона на базисной грани графита.

Поскольку при адсорбции дисперсионные силы действуют между атомом аргона и всеми атомами адсорбента, а не только с одним из них, адсорбционный потенциал Φ приближенно выражается суммированием потенциала φ_i парных взаимодействий атома аргона с каждым отдельным атомом углерода i по всем атомам углерода решетки графита:

$$\Phi = \sum_i \varphi_i = -C \sum_i r_i^{-6} + B \sum_i r_i^{-12} \qquad \text{(XVIII, 5)}$$

Здесь $-C\sum_i r_i^{-6}$ — суммарный потенциал дисперсионных сил притяжения, $B\sum_i r_i^{-12}$ — суммарный потенциал сил отталкивания, а r_i представляет расстояния от центра атома аргона до центров различных атомов углерода решетки. Так как энергия взаимодействия быстро убывает с расстоянием, то практически достаточно произвести суммирование по 100—200 ближайшим атомам решетки графита.

Суммарный потенциал Φ, а также потенциал притяжения $-C\sum_i r_i^{-6}$ и потенциал отталкивания $B\sum_i r_i^{-12}$ зависят от расстоя-

ния z между центром атома аргона и поверхностью, проходящей через центры наружных атомов углерода базисной грани графита, так как с изменением величины z изменяются и все расстояния r_i. Константу отталкивания B можно найти из условия минимума Φ на расстоянии $z=z_0$, соответствующем равновесию (равенству сил притяжения силам отталкивания). При этом

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial z}\right)_{z=z_0}=0 \qquad \text{(XVIII, 6)}$$

Чтобы произвести это дифференцирование, величины Σr^{-6} и Σr^{-12} надо выразить в функции z. Для этого обычно вычисляют значения этих сумм для нескольких значений z и производят дифференцирование графически. Часто зависимости от расстояния z этих сумм, полученных для каждого значения z суммированием соответствующих значений r_i^{-6} и r_i^{-12} по 100—200 ближайшим атомам углерода решетки, удается удовлетворительно выразить простыми степенными функциями z, например:

$$\sum r_i^{-6}=pz^{-q} \qquad \text{(XVIII, 7)}$$

и

$$\sum r_i^{-12}=mz^{-n} \qquad \text{(XVIII, 8)}$$

где p, q, m и n — константы, которые находят расчетом сумм для нескольких значений z. С помощью выражений (XVIII, 7) и (XVIII, 8) уравнение для потенциала адсорбционных сил можно записать в виде явной функции z:

$$\Phi=-Cpz^{-q}+Bmz^{-n} \qquad \text{(XVIII, 9)}$$

где все константы, кроме константы Bm, известны. С помощью уравнения (XVIII, 6) константу Bm можно выразить через другую константу, а именно, через равновесное расстояние z_0, которое можно приближенно определить из ван-дер-ваальсовых размеров атома аргона и атома углерода в решетке графита. Вводя уравнение (XVIII, 9) в условие равновесия (XVIII, 6), получаем:

$$Cpqz_0^{-q-1}-Bmnz_0^{-n-1}=0 \qquad \text{(XVIII, 10)}$$

Величина z_0 зависит от положения атомов аргона относительно решетки графита. На рис. XVIII, 1 показаны два крайних положения атома аргона относительно решетки графита (см. также рис. XVI, 3, стр. 420): над атомом углерода (положение *1*) и над серединой шестиугольника из атомов углерода (положение *2*). Для положения *1* расстояние $z_{0,c}$ можно принять равным сумме ван-дер-ваальсовых радиусов* атома аргона ($r_{0,Ar}=1{,}91$ Å), определяемого из решетки аргона, и атома углерода в решетке графита ($r_{0,C}=d/2$, где $d=3{,}4$ Å — половина межплоскостного расстояния). Таким образом, $z_{0'c}=1{,}91+3{,}4/2=3{,}61$ Å. Для положения *2* равновесное расстояние атома аргона до плоскости, проходящей через центры атомов углерода наружной базисной грани графита, в этом случае меньше. Расстояние, рассчитанное геометрически, равно $z_{0,h}=\sqrt{3{,}61^2-1{,}42^2}=3{,}32$ Å, где 1,42 Å — расстояние между ближайшими атомами углерода, химически связанными в базисной

* Т. е. радиусов, соответствующих ближайшему расположению частиц при физических взаимодействиях, например в молекулярных решетках.

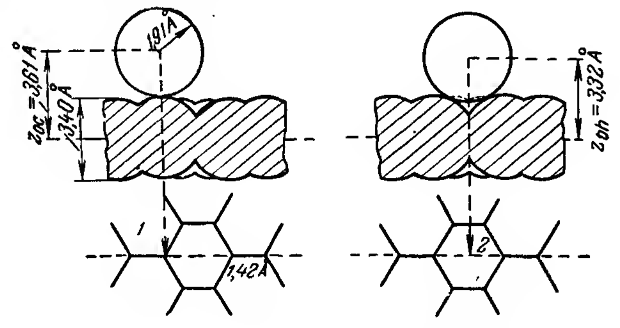


Рис. XVIII, 1. Схема расположения атома аргона относительно атомов углерода базисной грани графита.

плоскости решетки графита. Обратим внимание на то, что ван-дер-ваальсово расстояние (3,40 Å) превосходит у графита длину химической связи (1,42 Å) более чем в два раза.

Из выражения (XVIII, 10) следует, что неизвестная константа отталкивания

$$Bm=C\,\frac{pq}{n}\,z_0^{n-q} \qquad \text{(XVIII, 11)}$$

т. е. эта константа выражается через константу дисперсионного притяжения C и равновесное расстояние z_0.

Константы p, q и n определяются из выражений (XVIII, 7) и (XVIII, 8), т. е. зависят лишь от геометрии системы (от констант решетки адсорбента).

Константу С можно вычислить по формуле Кирквуда — Мюллера (XVIII, 3). Для углерода $\alpha_1=0{,}937\cdot10^{-24}$ *см*^{3}, $\chi_1=-10{,}54\times\times10^{-30}$ *см*^{3}, для аргона $\alpha_2=1{,}63\cdot10^{-24}$ *см*^{3} и $\chi_2=-32{,}2\cdot10^{-30}$ *см*^{3}; откуда $C=0{,}77\cdot10^{45}$ *ккал · см*^{6}*/моль*.

Вводя выражение (XVIII, 11) в уравнение (XVIII, 9), получаем:

$$\Phi=-Cpz^{-q}\left[1-\frac{q}{n}\,z_0^{n-q}z^{-(n-q)}\right] \qquad \text{(XVIII, 12)}$$

В этом выражении все константы известны, поэтому его можно применить для полуэмпирического вычисления *потенциальной кривой* $\Phi=f(z)$, т. е. зависимости потенциальной энергии адсорбции от расстояния центра молекулы адсорбата от поверхности адсорбента.

На рис. XVIII, 2 показаны потенциальные кривые для адсорбции атома аргона в двух указанных на рис. XVIII, 1 положениях относительно решетки графита. Минимуму этих потенциальных кривых соответствует адсорбционный потенциал в положении равновесия $z=z_{0,c}$ и $z=z_{0,h}$.

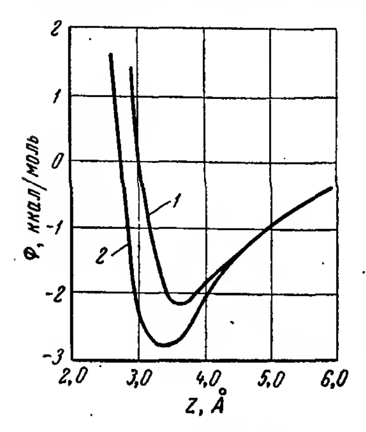


Рис. XVIII, 2. Потенциальные кривые для адсорбции атома аргона на базисной грани графита:

1 — атом аргона над атомом углерода (положение 1); 2 — атом аргона над серединой шестиугольника из атомов углерода (положение 2).

В соответствии с уравнением (XVIII, 12) при $z=z_0$ получаем:

$$\Phi_0 = -Cpz_0^{-q}\left(1-\frac{q}{n}\right) \quad \text{(XVIII, 13)}$$

Член q/n, характеризующий энергию отталкивания, составляет обычно около 0,3—0,4 (30—40%) от энергии дисперсионного притяжения. Из уравнения (XVIII, 13) для адсорбции аргона на базисной грани графита получается $-\Phi_{0,c}=1{,}82$ *ккал/моль* и $-\Phi_{0,h}=2{,}44$ *ккал/моль*. Более точный расчет с учетом второго члена для потенциала дисперсионных сил притяжения дает $-\Phi_{0,c}=1{,}93$ и $-\Phi_{0,h}=2{,}63$ *ккал/моль*. Разница значений $\Phi_{0,h}$ и $\Phi_{0,c}$ составляет около 0,7 *ккал/моль*, т. е. значительно превышает величину $RT=0{,}15$ *ккал/моль* при температуре жидкого азота —195° С, при которой исследована адсорбция аргона на графитированной саже с однородной поверхностью. Следовательно, потенциальный барьер для перехода атома аргона из положения *2* в положение *1* (рис. XVIII, 1) при этой температуре больше средней кинетической энергии его движения вдоль поверхности. Поэтому адсорбция аргона на графите при этой температуре преимущественно локализована.

В среднем адсорбционный потенциал аргона в положении равновесия составляет около 2,2 *ккал/моль*. Измерения теплот адсорбции для $\theta \to 0$ дали $Q_a=2{,}2$—$2{,}6$ *ккал/моль*. Таким образом, приближенный расчет приводит к величине адсорбционного потенциала, близкой к найденной на опыте величине теплоты адсорбции аргона.

§ 2. Энергия адсорбции сложных неполярных молекул на неполярном адсорбенте

Потенциальная энергия адсорбции сложных неполярных молекул может быть приближенно вычислена как сумма потенциальных энергий адсорбции ее звеньев (силовых центров) Φ_i:

$$\Phi = \sum \Phi_i \quad \text{(XVIII, 14)}$$

Так, например, энергия адсорбции молекулы *н*-алкана, звеньями которой являются CH_3 и CH_2, при расположении оси молекулы параллельно поверхности графита (соответствующем минимальной потенциальной энергии всей молекулы) может быть выражена в виде суммы потенциальных энергий адсорбции этих звеньев. Она является поэтому линейной функцией числа атомов углерода n:

$$-\Phi = -[2\Phi_{CH_3} + (n-2)\Phi_{CH_2}] = -[2(\Phi_{CH_3} - \Phi_{CH_2}) + n\Phi_{CH_2}] = a + bn \quad \text{(XVIII, 15)}$$

Расчет Φ_{CH_3} и Φ_{CH_2} проводится аналогично сделанному выше расчету для адсорбции аргона. Учитывая при расчете второй член в энергии дисперсионных сил (составляющих около 10% от первого) и усредняя результаты для положений *1* и *2*, получаем $-\Phi_0=0{,}85+1{,}88\,n$ *ккал/моль* в близком соответствии с измеренными теплотами адсорбции на графитированных сажах (см. рис. XVIII, 3).

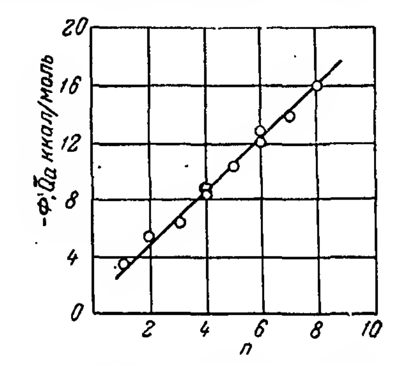


Рис. XVIII, 3. Зависимость (вычисленная) потенциальной энергии адсорбции *н*-алканов на базисной грани графита от числа *n* атомов углерода в их молекуле.

Кружки — измеренные теплоты адсорбции.

Для расчета энергии адсорбции разветвленных молекул углеводородов на основании констант и потенциальных кривых для отдельных звеньев этих молекул ($-CH_3$, $-CH_2$, $\overset{|}{\underset{|}{-CH}}$ и $\overset{|}{\underset{|}{-C-}}$) строят общую потенциальную кривую для всей молекулы, учитывая расположение отдельных ее звеньев на разных расстояниях от поверхности адсорбента, определяемых строением и ориентацией молекулы. В минимуме потенциальной кривой находят значение Φ_0 для сложной молекулы. Энергию взаимодействия углеводород — графит можно также найти суммированием атом-атомных взаимодействий углерод — углерод и водород — углерод.

§ 3. Электростатические силы при адсорбции

1) Энергия адсорбции неполярных молекул на поверхности ионных решеток. Если адсорбент построен не из атомов, а из ионов, то к рассмотренным дисперсионным силам притяжения добавляются индукционные силы притяжения диполя, индуцированного в молекуле адсорбата электростатическим полем, создаваемым ионами решетки адсорбента. Доля индукционных сил в величине

30 Зак. 1505

потенциальной энергии адсорбции пропорциональна поляризуемости молекулы адсорбата α_2 и квадрату напряженности электростатического поля над поверхностью адсорбента F_I:

$$\Phi_I = -\frac{1}{2}\alpha_2 F_I^2 \qquad \text{(XVIII, 16)}$$

Напряженность электростатического поля адсорбента F_I зависит от заряда иона, типа решетки и грани. В случае грани [100] ионы противоположных знаков чередуются на поверхности (располагаясь по углам квадрата) так, что напряженность электростатического поля, создаваемая ионами одного знака, снижается полем, создаваемым ионами противоположного знака. При переходе вдоль поверхности от катиона к аниону напряженность поля меняет знак, проходя через нуль. Вследствие этого, а также ввиду очень быстрого спада напряженности с ростом расстояния от поверхности (F_I экспоненциально уменьшается с ростом величины z) доля индукционных сил в общей величине энергии адсорбции невелика и составляет обычно менее 5% от доли дисперсионных сил. При адсорбции на плоскостях ионных кристаллов, на которых ионы одного знака расположены чаще, чем ионы другого знака, доля индукционных сил увеличивается, однако и в этом случае она остается меньшей доли дисперсионных сил.

Расчет потенциальной энергии адсорбции некоторых углеводородов на грани [100] кристалла окиси магния, при котором были приняты во внимание дисперсионные и индукционные силы, дал значения, близкие к измеренным теплотам адсорбции.

2) Энергия адсорбции полярных молекул на неполярном адсорбенте. При адсорбции полярных молекул на неполярном адсорбенте постоянный дипольный момент молекулы адсорбата поляризует атомы адсорбента, т. е. индуцирует в них электрические моменты. В результате возникает индукционное притяжение, которое добавляется к дисперсионному. В зависимости от положения и величины диполя в молекуле адсорбата и поляризуемости адсорбента энергия индукционного взаимодействия может достигать нескольких *ккал/моль*.

Например, при адсорбции молекул, обладающих дипольным моментом μ_2 на графите, атомы углерода которого имеют поляризуемость α_1, вклад индукционных сил в потенциальную энергию адсорбции составляет

$$\Phi_\mu \approx -\alpha_1\mu_2^2 \sum r^{-6} = -\alpha_1\mu_2^2 p z^{-q} \qquad \text{(XVIII, 17)}$$

где r — расстояние центра диполя от центров атома углерода, а константы p и q имеют то же значение, что и в выражении (XVIII, 7). В этой формуле приближенно учтено усреднение по всем возможным направлениям диполя μ_2 относительно поверхности адсорбента.

Предельным случаем поляризации адсорбента диполем адсорбирующейся молекулы является адсорбция диполей на металлах. Если рассматривать металл как непрерывное проводящее тело, в нем возникает зеркальное изображение диполя молекулы адсорбата с противоположным расположением зарядов (рис. XVIII, 4), что вызывает притяжение. Энергия притяжения диполя и его зеркального изображения может быть вычислена по закону Кулона:

$$\Phi_\mu = -\frac{\mu_2^2}{(2z_0)^3}(1+\cos^2\beta) \qquad \text{(XVIII, 18)}$$

где μ_2 — дипольный момент полярной молекулы, z_0 — равновесное расстояние между центром диполя и поверхностью металла, а β — угол между осью диполя и направлением z.

3) Адсорбция полярных молекул на поверхностях, имеющих электрические заряды. При адсорбции полярных молекул на адсорбенте, имеющем на поверхности ионы или диполи, возникает

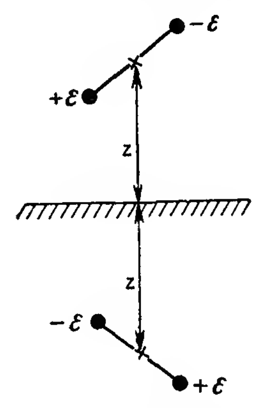


Рис. XVIII, 4. Схема зеркального изображения диполя молекулы адсорбата в металле.

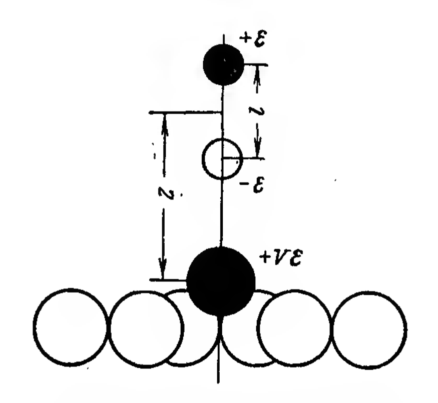


Рис. XVIII, 5. Схема взаимодействия молекулы адсорбата, обладающей диполем $\mu_2 = \varepsilon l$, с «изолированным» катионом $v\varepsilon$ поверхности.

Отрицательный заряд распределен по многим атомам, обозначенным большими кружками (например, по атомам O в цеолитах).

взаимодействие диполя адсорбата с электростатическим полем адсорбента. Если молекулы адсорбата невелики и обладают периферически расположенными диполями (например, молекулы воды и аммиака), они ориентируются в электростатическом поле адсорбента. Возникает так называемое *ориентационное кулоновское взаимодействие*. При нормальной к поверхности ориентации диполя (рис. XVIII, 5) электростатическая сила взаимодействия на расстоянии z между центром диполя и центром иона может быть вычислена по закону Кулона:

$$f = \frac{v\varepsilon^2}{\left(z-\frac{l}{2}\right)^2} - \frac{v\varepsilon^2}{\left(z+\frac{l}{2}\right)^2} \qquad \text{(XVIII, 19)}$$

где v — валентность иона, ε — заряд электрона, а l — расстояние между зарядами, соответствующее выражению дипольного момента μ_2 в виде произведения εl. Преобразуя уравнение (XVIII, 19) и пренебрегая членами с l^2, получаем:

$$f \approx \frac{2v\varepsilon^2 l}{z^3} = \frac{2v\varepsilon\mu_2}{z^3} \qquad \text{(XVIII, 20)}$$

Для энергии этих взаимодействий в расчете на моль получаем формулу

$$\Phi_C = N_A \int_{z_0}^{\infty} \frac{2v\varepsilon\mu_2}{z^3}\, dz = -N_A \frac{v\varepsilon\mu_2}{z_0^2} \qquad \text{(XVIII, 21)}$$

где N_A — число Авогадро, а z_0^2 — равновесное расстояние, равное сумме ван-дер-ваальсовых радиусов молекулы адсорбата и иона адсорбента (принимается, что $l^2 \ll z$ вплоть до $z = z_0$). Более строгий расчет требует учета отклонений диполя от нормальной ориентации и учета взаимодействий диполя с соседними ионами.

При адсорбции на знакопеременной поверхности влияние соседних ионов уменьшает величину Φ_C. Однако имеются случаи, когда на поверхности выдвинуты вперед ионы одного знака. Например, на катионообменной поверхности цеолитов катионы находятся над большими комплексными анионами AlO_4^-, разобщенными тетраэдрами SiO_4. В таких случаях (рис. XVIII, 5) формула (XVIII, 21) представляет хорошее приближение. Энергия Φ_C может составить несколько *ккал/моль*.

При адсорбции больших молекул, обладающих, наряду с периферическими диполями, большой неполярной частью, например молекул спиртов с достаточно большой углеводородной цепью, молекул фенола и т. п., энергия дисперсионных сил больше энергии электростатического взаимодействия диполя адсорбата с полем ионов или полем диполей поверхности адсорбента. В результате молекула адсорбата, например фенола, ориентируется плоскостью бензольного кольца параллельно поверхности адсорбента. При такой вынужденной ориентации диполя молекулы адсорбата энергия электростатического взаимодействия меньше, чем при свободной его ориентации, так как ось диполя оказывается расположенной под углом к направлению электростатического поля поверхности.

§ 4. Водородная связь при адсорбции

Причиной молекулярной ассоциации в водных растворах и многих жидкостях часто является возникновение *водородной связи* между соприкасающимися полярными частями молекул, содержащих, например, гидроксильные группы (см. стр. 155). Такая ассоциация проявляется также и при адсорбции на адсорбентах, содержащих на поверхности гидроксильные группы, например при адсорбции воды, спиртов, аммиака, аминов и т. п. на поверхностях гидроокисей, т. е. на гидроксилированных поверхностях силикагелей, алюмогелей, алюмосиликатных катализаторов и т. п. адсор-

бентов. Поверхность силикагеля покрыта гидроксильными группами, связанными с атомами кремния кремнекислородного остова. Вследствие того что электронная d-оболочка атома кремния не заполнена, распределение электронной плотности в гидроксильных группах поверхности кремнезема таково, что отрицательный заряд сильно смещен к атому кислорода, так что образуется диполь с центром положительного заряда у атома водорода, размеры которого невелики. Часто молекулы адсорбата, обладающие резко смещенной к периферии электронной плотностью (например, неподеленные электронные пары атома кислорода в молекулах воды, спиртов или эфиров), образуют дополнительно к рассмотренным выше взаимодействиям водородные связи с этими гидроксильными группами поверхности. Например, при адсорбции воды, спирта или эфира на гидроксилированной поверхности кремнезема водородные связи могут образовываться по схемам

```
                                          H   H
                                           \ /
                                            O
                                          .· ·.
        H  H                            H       H
       /    \                          /         \
      O      O                        O           O
      |      |                        |           |
1)  —Si—O—Si—  + H2O    ——>         —Si————O————Si—
      |      |                        |           |

                                        H3C   H
                                           \ /
                                            O
                                          .· ·.
        H  H                            H       H
       /    \                          /         \
      O      O                        O           O
      |      |                        |           |
2)  —Si—O—Si—  + CH3OH  ——>         —Si————O————Si—
      |      |                        |           |

                                       C2H5 C2H5
                                           \ /
                                            O
                                          .· ·.
        H  H                            H       H
       /    \                          /         \
      O      O                        O           O
      |      |                        |           |
3)  —Si—O—Si—  + C2H5OC2H5 ——>      —Si————O————Si—
      |      |                        |           |
```

При водородной связи общая энергия взаимодействия адсорбата с адсорбентом увеличивается, поэтому теплота адсорбции веществ, образующих водородную связь с гидроксильными группами поверхности адсорбента, будет больше, чем теплота адсорбции веществ, сходных по геометрической форме и близких по величине энергии дисперсионного притяжения, но не образующих водородной связи. Например, теплоты адсорбции эфира и *н*-пентана на неполярной поверхности графитированной сажи близки (рис. XVIII, 6а). На гидроксилированной поверхности кремнезема

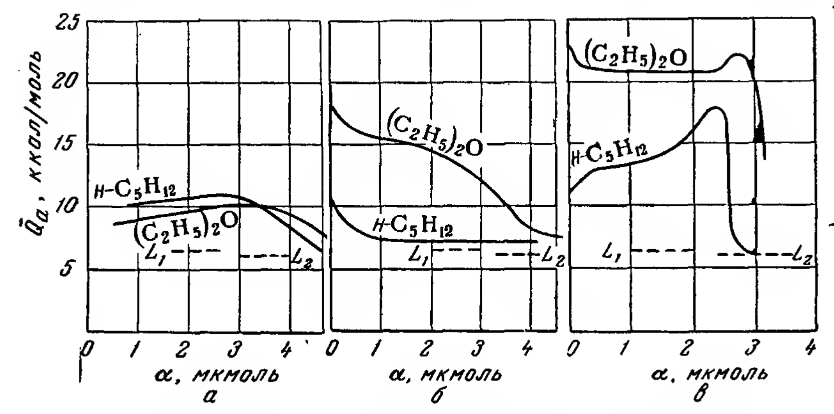


Рис. XVIII, 6. Зависимость дифференциальных теплот адсорбции диэтилового эфира и *н*-пентана от величины адсорбции на:

а — неполярной поверхности графитированной сажи; *б* — гидроксилированной поверхности кремнезема; *в* — катионированной поверхности каналов цеолита типа Na-фожазит. L_1, L_2 — теплоты конденсации соответственно эфира и *н*-пентана.

(рис. XVIII, 6б) теплота адсорбции этилового эфира (дает водородную связь) много больше теплоты адсорбции *н*-пентана (не дает водородной связи). Если поверхность кремнезема дегидроксилировать прогревом при высокой температуре в вакууме, то эфир не будет образовывать водородную связь. Поэтому теплота адсорбции эфира на дегидроксилированной поверхности снижается и становится близкой к теплоте адсорбции *н*-пентана. Из сказанного следует, что разность теплот адсорбции эфира * до и после дегидроксилирования поверхности кремнезема представляет в основном энергию водородных связей с поверхностью.

При наличии на поверхности выдвинутых вперед катионов, как в случае цеолитов, теплоты адсорбции эфира также сильно превосходят теплоты адсорбции *н*-пентана (рис. XVIII, 6в). Это показывает, что взаимодействие обладающего неподеленными электронными парами атома кислорода эфира с гидроксильными группами поверхности кремнезема и с катионами поверхности каналов цеолитов имеет много общего. Таким образом, природа взаимодействия таких молекул как молекула эфира с катионированной поверхностью каналов цеолитов близка к природе их взаимодействия с гидроксилированной поверхностью кремнезема, т. е. к природе водородных связей.

* Это относится и к другим молекулам, образующим водородную связь с гидроксильными группами поверхности, но не образующим этой связи друг с другом. Сильное дегидроксилирование делает поверхность химически активной.

§ 5. Специфические взаимодействия неполярных молекул, обладающих большими квадрупольными моментами и π-электронными связями, с гидроксильными группами и ионами поверхности адсорбента

Рассмотренным выше взаимодействиям функциональных групп молекул-адсорбата с гидроксилами и с ионами поверхности адсорбента аналогичны взаимодействиям с этими группами и ионами совершенно неполярных в целом молекул, у которых, однако, электронная плотность распределена резко неравномерно и сосредоточена на периферии, например, молекул, обладающих большим квадрупольным моментом (молекулы азота) или обладающих π-электронными связями (молекулы непредельных и ароматических углеводородов). Такие молекулы с электростатической точки зрения можно рассматривать как мультиполи: в целом они неполярны, однако в определенных местах распределение электронной плотности является резко неравномерным. Простейшим примером неполярной молекулы—квадруполя является молекула CO_2, где диполи связей CO расположены линейно и направлены в противоположные стороны.

В случае, например, молекулы этилена или бензола оси электронных облаков, образующих π-связи, расположены перпендикулярно плоскости двойной связи в этилене или плоскому кольцу атомов углерода в бензоле. При адсорбции этилена и бензола их молекулы располагаются на поверхности плоско. Если поверхность адсорбента обладает гидроксильными группами (поверхность силикагеля, алюмосиликагеля или гидроокиси магния) или выдвинутыми катионами (поверхность каналов цеолита), то на близких расстояниях возникает специфическое взаимодействие между этими гидроксильными группами или катионами и π-электронами этилена или бензола, которое в известной степени аналогично водородной связи:

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH + C_6H_6 \longrightarrow -Si-OH\cdots C_6H_6$$

Энергию такого взаимодействия можно приближенно вычислить на основе модели распределения зарядов в молекуле адсорбата и в гидроксильной группе поверхности адсорбента. В случае адсорбции этилена или бензола на силикагеле эта энергия составляет до 2—4 *ккал/моль*.

Ниже показана зависимость разности теплот адсорбции *н*-гексана и бензола ($\Delta Q_a = Q_{a,\,C_6H_{14}} - Q_{a,\,C_6H_6}$) на различных адсорбентах от характера поверхности этих адсорбентов (при $\theta \approx 0{,}1$):

Адсорбент	ΔQ_a, *ккал/моль*
Графитированная сажа	1,1
Окись магния	0,4
Дегидроксилированная поверхность кремнезема	0,1
Гидроксилированная поверхность кремнезема	−1,2
Катионированная поверхность каналов цеолита типа Na-фожазита	−3,0

Эта разность уменьшается (проходя через ноль) при переходе от неполярной поверхности графита к знакопеременной поверхности окиси магния (оба иона лежат в одной плоскости [100]), дегидроксилированной поверхности кремнезема, гидроксилированной поверхности кремнезема (возможно образование показанной на схеме специфической связи) и к поверхности каналов цеолита, несущей выдвинутые катионы Na^+.

Адсорбция молекул, имеющих диполи, квадруполи и π-связи, весьма чувствительна к удалению с поверхности гидроксильных групп. При дегидратации поверхности силикагелей адсорбция воды, спиртов, эфира и других полярных веществ и также азота (молекула азота обладает большим квадрупольным моментом), непредельных и ароматических углеводородов резко уменьшается.

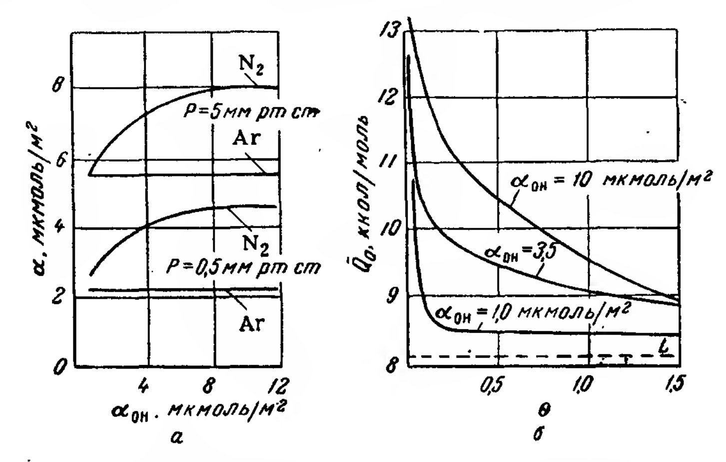


Рис. XVIII, 7. Зависимость величины адсорбции α азота и аргона от концентрации α_{OH} гидроксильных групп на поверхности кремнезема при различных равновесных давлениях в газовой фазе (*а*) и дифференциальных теплот адсорбции $\overline{Q}_a$ пара бензола от заполнения θ поверхностей кремнезема, содержащих различные количества гидроксильных групп (*б*).

L — теплота конденсации.

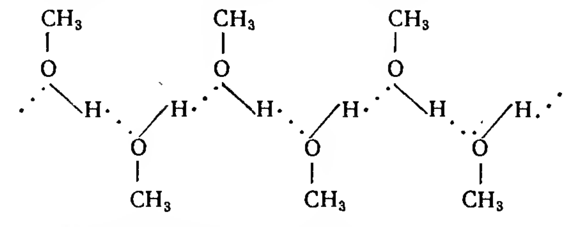
На рис. XVIII, 7 показано уменьшение адсорбции азота и постоянство адсорбции аргона, а также уменьшение теплоты адсорбции пара бензола при дегидратации поверхности силикагеля.

Особенности распределения электронного заряда в молекулах адсорбата и на поверхности адсорбента (пониженная или повышенная электронная плотность) проявляются при адсорбции на полупроводниках. В этих случаях проявляются специфические взаимодействия донорно-акцепторного типа, по своей природе близкие к рассмотренным выше специфическим взаимодействиям на гидроксилированных и ионных поверхностях. Часто эти взаимодействия переходят в еще более сильные с образованием поверхностных хемосорбционных комплексов.

§ 6. Энергия взаимодействия адсорбат — адсорбат

Молекулы адсорбата притягиваются не только к адсорбенту, но и друг к другу. Это притяжение увеличивается с ростом заполнения монослоя, поскольку среднее расстояние между молекулами адсорбата на поверхности при этом

уменьшается. Однако притяжение увеличивается до некоторого предела; при плотном заполнении монослоя оно заменяется отталкиванием. Силы притяжения адсорбат—адсорбат это в основном универсальные дисперсионные силы, действующие между любыми молекулами, а также электростатические силы, если молекулы адсорбата имеют дипольные или квадрупольные моменты, которые могут благоприятным образом взаимно ориентироваться. Если адсорбируются молекулы, способные образовывать взаимные водородные связи (например, молекулы спиртов, аминов, воды и т. п.) по схеме



то к энергии адсорбции этих молекул на неполярной поверхности прибавляется еще энергия этих взаимных водородных связей.

Наличие энергии взаимного притяжения адсорбат—адсорбат, которая складывается с энергией притяжения адсорбат—адсорбент, обусловливает увеличение общей энергии адсорбции по мере заполнения однородной поверхности. Увеличение теплоты адсорбции с ростом заполнения θ получается и из соответствующих уравнений изотерм адсорбции, в которых учтено взаимодействие адсорбат — адсорбат. Например, из уравнения (XVII, 46а) для мономолекулярной нелокализованной адсорбции на однородной поверхности получается

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\Gamma} \approx \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\theta} = -\frac{d \ln K_1}{dT} + \frac{2a}{RT^2 b}\cdot\theta \quad \text{(XVIII, 22)}$$

Вводя эту производную в формулу (XVII, 65) для изостерической теплоты адсорбции, получаем (в отсутствие или до двумерной конденсации адсорбционного слоя)

$$\overline{Q}_{a\,(\theta)} = -RT^2\frac{d \ln K_1}{dT} + \frac{2a}{b}\cdot\theta \quad \text{(XVIII, 23)}$$

или в соответствии с выражением (XVI, 16)

$$\overline{Q}_{a\,(\theta)} = \overline{Q}_{a\,(\theta=0)} + \frac{2a}{b}\cdot\theta \quad \text{(XVIII, 24)}$$

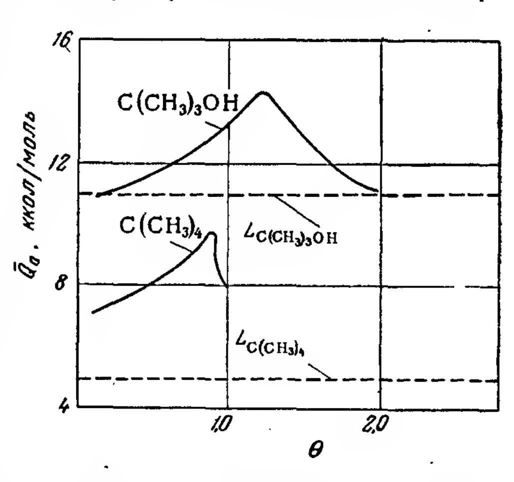


Рис. XVIII, 8. Зависимость дифференциальных теплот адсорбции неопентана и триметилкарбинола от заполнения поверхности графитированной сажи.

где $\overline{Q}_{a(\theta=0)}$ — теплота адсорбции на чистой однородной поверхности, *a* и *b* — константы притяжения и отталкивания в уравнении Ван-дер-Ваальса для монослои. На рис. XVIII, 8 представлены примеры роста теплоты адсорбции паров неопентана и триметилкарбинола с увеличением заполнения однородной поверхности графитированной сажи. На этом же рисунке пунктиром проведены линии,

соответствующие теплотам конденсации L*. При малых заполнениях поверхности, когда взаимодействие между молекулами адсорбата мало, можно считать, что вся теплота адсорбции обусловлена взаимодействием молекул адсорбата с поверхностью. При увеличении степени заполнения в соответствии с уравнением (XVIII, 24) происходит рост дифференциальной теплоты адсорбции вследствие взаимодействия между молекулами адсорбата. Очевидно, взаимное притяжение будет особенно сильно проявляться в случае крупных сфероподобных молекул, вроде молекул неопентана и триметилкарбинола, для которых ван-дер-ваальсовы неспецифические взаимодействия будут сильнее, чем для небольших или плоско ориентированных по отношению к поверхности молекул.

При адсорбции на очень неоднородных поверхностях взаимодействие адсорбат — адсорбат будет маскироваться влиянием этой неоднородности и теплота адсорбции с ростом заполнения не будет увеличиваться. Неоднородность поверхности характеризуется наличием адсорбционных центров с разными энергиями адсорбции. Преимущественно заполняются центры с большими энергиями; по мере их заполнения теплота адсорбции падает. Это падение, как правило, настолько велико, что не может компенсироваться возрастающим, но относительно слабым взаимодействием адсорбат — адсорбат. В качестве характерного примера можно привести теплоты адсорбции бензола на графитированной саже и кремнеземе. Дифференциальная теплота адсорбции бензола на саже с однородной поверхностью не зависит от степени заполнения из-за очень слабого взаимодействия между плоскими молекулами бензола (см. рис. XVI, 8, стр. 428). Поверхность силикагеля неоднородна как геометрически (пористость), так и химически (неравномерность покрытия поверхности гидроксильными группами), вследствие чего дифференциальная теплота адсорбции бензола на силикагеле уменьшается с ростом заполнения поверхности.

§ 7. Влияние на энергию адсорбции химического модифицирования поверхности

Выше было показано (см. стр. 468), какую важную роль играют гидроксильные группы на поверхности окислов в отношении адсорбции молекул, имеющих дипольные и квадрупольные моменты или π-электронные связи. Поэтому увеличение концентрации гидроксильных и других активных функциональных групп на поверхности адсорбента (гидратация поверхности окислов, окисление саж) увеличивает энергию адсорбции таких молекул, мало изменяя энергию адсорбции молекул с более симметричными электронными оболочками (благородные газы, CCl_4, насыщенные углеводороды). Наоборот, удаление таких активных функциональных групп (дегидроксилирование поверхности окислов, графитирование саж) снижает адсорбцию молекул, имеющих дипольные и квадрупольные моменты или π-электронные связи, мало изменяя адсорбцию молекул с более симметричными электронными оболочками.

Большой интерес представляет замена активных функциональных групп поверхности на неактивные (например, замена групп OH на OCH_3 или $OSi(CH_3)_3$

* Теплоты конденсации чистых жидкостей обычно приводятся на таких графиках и позволяют непосредственно отсчитывать чистые теплоты адсорбции (см. гл. XVII, § 8, стр. 457).

и т. п.). Активные группы OH на поверхности кремнезема можно заменить на неактивные триметилсилильные группы $OSi(CH_3)_3$ путем реакции с триметилхлорсиланом:

$$-\underset{|}{\overset{|}{Si}}-O-H + ClSi(CH_3)_3 = -\underset{|}{\overset{|}{Si}}-O-Si(CH_3)_3 + HCl$$

Такое *химическое модифицирование поверхности* твердого тела путем прививки больших инертных групп резко снижает энергию адсорбции не только молекул,

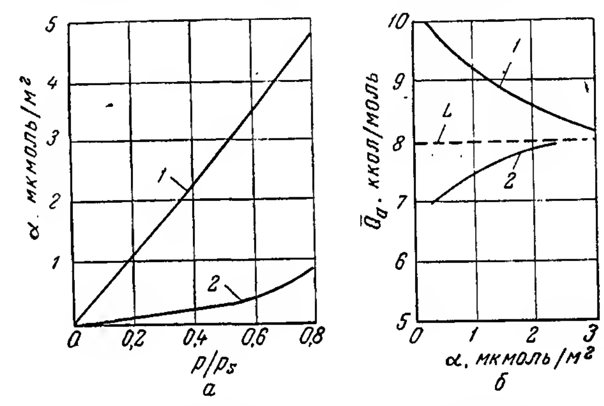


Рис. XVIII, 9. Изотермы адсорбции пара CCl_4 (*а*) и зависимость дифференциальной теплоты адсорбции этого пара от величины адсорбции (*б*) на кремнеземе:

1 — на гидроксилированной поверхности; *2* — на триметилсилированной поверхности.
L — теплота конденсации.

способных специфически взаимодействовать с гидроксильными группами (например, азота, этилена, бензола, эфира, спиртов и т. п.), но и всех молекул вообще. Это происходит в результате того, что при образовании подобных модифицирующих слоев молекулы адсорбата, во-первых, не могут прийти в соприкосновение непосредственно с основным скелетом твердого тела и, во-вторых, они приходят в соприкосновение с гораздо меньшим числом атомов, поскольку расстояния между смежными группами CH_3 в модифицирующем слое соответствуют их ван-дер-ваальсовым размерам, а расстояния между атомами кислорода и кремния в основном скелете кремнезема соответствуют гораздо более коротким расстояниям химических связей.

Расчет потенциальной энергии адсорбции на такой модифицированной поверхности дает величины, меньшие теплот конденсации.

Соответственно этому дифференциальные теплоты адсорбции крупных молекул (не способных проникнуть в зазоры между триметилсилильными группами) на триметилсилированном кремнеземе также оказываются меньшими теплот конденсации (рис. XVIII, 9), поскольку взаимодействие этих молекул со слоем триметилсилильных групп меньше их взаимодействия в жидкости.

Химическое модифицирование поверхности адсорбентов и различных высокодисперсных тел (пигментов, наполнителей для полимеров, волокнистых материалов и т. п.) с помощью инертных, а также способных к реакциям сополимеризации групп имеет большое практическое значение для улучшения свойств различных покрытий и пластмасс.

§ 8. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбционных комплексов

Важные сведения о химическом строении поверхности и состоянии адсорбированных молекул дает исследование электронных и колебательных спектров. А. Н. Теренин показал, что валентные колебания в гидроксильных группах поверхности кремнезема отчетливо проявляются в инфракрасном спектре в виде узкой полосы

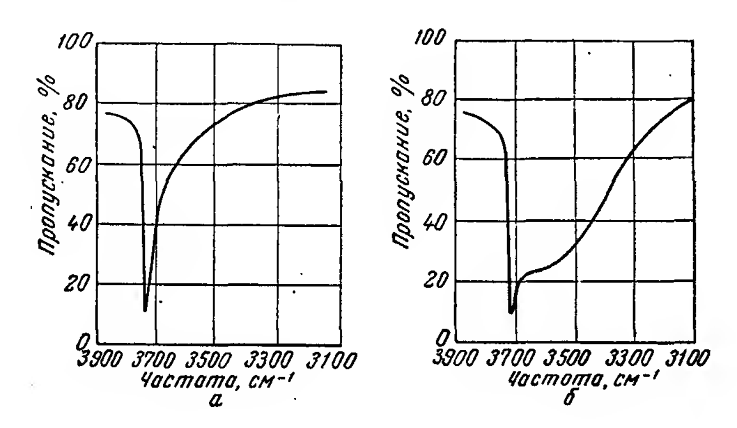


Рис. XVIII, 10. Инфракрасный спектр кремнезема:

а — содержащего только свободные гидроксильные группы ОН; *б* — содержащего свободные и взаимосвязанные водородными связями гидроксильные группы.

3750 *см*$^{-1}$, если это «свободные» гидроксильные группы (рис. XVIII, 10а). Эти колебания проявляются в виде размытой полосы, смещенной в более длинноволновую область (в сторону меньших частот), если гидроксильные группы поверхности связаны между собой взаимными водородными связями (рис. XVIII, 10, *б*). Эти исследования в сочетании с исследованиями дейтерообмена между поверхностью адсорбента и тяжелой водой позволяют изучить степень и характер гидроксилирования поверхности (гидроксильные группы поверхности Si—OH легко переходят в Si—OD) и объема кремнезема.

При адсорбции на поверхности кремнезема происходит возмущение валентных колебаний гидроксильных групп, причем для различных адсорбированных молекул в различной степени. В инфракрасном спектре это проявляется в виде смещения частоты валентных колебаний гидроксильных групп поверхности в более длинноволновую область. Из рис. XVIII, 11 видно, что это смещение $\Delta\nu$ при неспецифической адсорбции, например при адсорбции насыщенного углеводорода *н*-гексана, невелико. При адсорбции молекул бензола — ароматического углеводорода с тем же числом

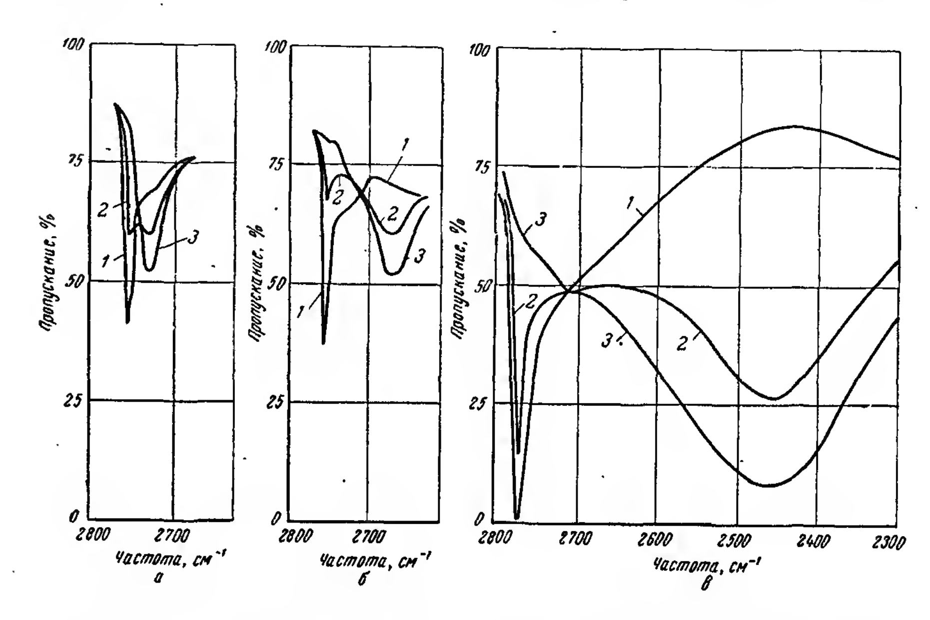


Рис. XVIII, 11. Влияние адсорбции *н*-гексана (*а*), бензола (*б*) и диэтилового эфира (*в*) на полосу валентных колебаний свободных гидроксильных групп поверхности кремнезема:

1 — полоса до адсорбции; *2* — полоса после адсорбции малых количеств пара; *3* — полоса после адсорбции больших количеств пара.

атомов углерода в молекуле, вследствие более специфических взаимодействий гидроксильных групп поверхности с π-электронными связями молекул бензола, смещение $\Delta\nu$ много больше. Наконец, при адсорбции молекул эфира, образующих с гидроксильными группами поверхности кремнезема сильные водородные связи, смещение $\Delta\nu$ особенно велико.

Ранее было отмечено (стр. 470, 471), что разность теплот адсорбции ΔQ_a молекул (не образующих взаимных водородных связей) на гидроксилированной и дегидроксилированной поверхности кремнезема дает энергию специфических взаимодействий этих молекул с гидроксильными группами поверхности. Из рис. XVIII, 12 следует, что смещение частоты $\Delta\nu$ валентных колебаний гидроксильных

групп поверхности кремнезема приблизительно пропорционально энергии $\Delta\bar{Q}_a$ соответствующих специфических взаимодействий.

В инфракрасном спектре можно также наблюдать изменение спектра самих адсорбированных молекул под влиянием адсорбционных взаимодействий, что указывает на отличие состояния адсорбированных молекул от их состояния в газе или жидкости.

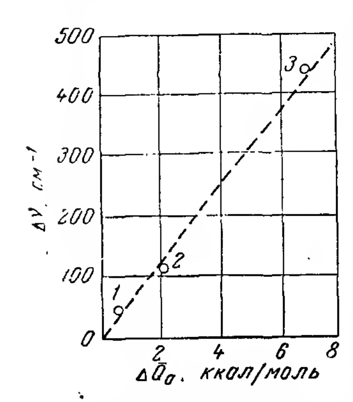


Рис. XVIII, 12. Зависимость между смещением частоты валентных колебаний ν свободных гидроксильных групп поверхности кремнезема и разностью теплот адсорбции $\Delta\bar{Q}_a$ на гидроксилированный и дегидроксилированной поверхности: *1* – *н*-гексана; *2* – бензола; *3* – диэтилового эфира.

§ 9. Молекулярно-статистический метод расчета адсорбционных равновесий и термодинамических свойств адсорбционных систем

Преимущество методов статистической термодинамики перед методами классической термодинамики заключается в том, что молекулярно-статистическим методом можно *макроскопические* свойства системы (константы равновесия, тепловые эффекты, теплоемкости и т. п.) связать со свойствами образующих систему *частиц* (молекул, атомов, ионов) — с их строением, потенциальной энергией и характером их движения. Так, зная зависимость потенциальной энергии молекулы адсорбата от координат, можно с помощью молекулярно-статистической теории вычислить термодинамические свойства. Однако, как было показано выше, вычисление потенциальной энергии адсорбированной молекулы представляет трудную задачу и может быть количественно выполнено лишь приближенно и только в простейших случаях. Тем не менее даже качественное рассмотрение адсорбции молекулярно-статистическими методами представляет большой интерес, так как позволяет установить, от каких свойств молекул адсорбата и образующих адсорбент частиц зависят такие важные термодинамические характеристики адсорбционных систем, как дифференциальная работа и теплота адсорбции, константа равновесия в уравнении изотермы адсорбции и т. п.

Молекулярно-статистическая теория дает следующее выражение для свободной энергии системы из N молекул данного сорта.

$$F = -kT \ln Q \tag{XVIII, 25}$$

где Q — сумма состояний (или функция распределения) для N молекул этого сорта, определяемая их потенциальной и кинетической энергией. В простейшем случае идеального трехмерного газа

$$Q_g = \frac{1}{N_g!} \cdot q_g^{N_g} \tag{XVIII, 26}$$

где N_g — число молекул, а q_g — сумма состояний для одной молекулы газа в его объеме v.

Вводя уравнение (XVIII, 26) в уравнение (XVIII, 25), получаем:

$$F_g/kT = -\ln N_g! + N_g \ln q_g \tag{XVIII, 27}$$

Так как для достаточно больших значений N_g по формуле Стирлинга:

$$\ln N_g! \approx N_g \ln N_g - N_g \tag{XVIII, 28}$$

то

$$F_g = -kTN_g\left(\ln \frac{q_g}{N_g} + 1\right) \tag{XVIII, 29}$$

Химический потенциал газа получается отсюда дифференцированием F_g по N_g:

$$\mu_g = -kT \ln \frac{q_g}{N_g} \tag{XVIII, 30}$$

Целесообразно ввести сумму состояний молекулы газа для единицы его объема

$$q_v = \frac{q_g}{v} \tag{XVIII, 31}$$

В соответствии с этим уравнение (XVIII, 30) принимает вид:

$$\mu_g = -kT \ln \frac{q_v v}{N_g} \tag{XVIII, 32}$$

Так как $v/N_g = kT/p$, где p — давление газа, то

$$\mu_g = kT \ln p - kT \ln q_v kT \tag{XVIII, 33}$$

Величина суммы состояний молекулы газа для единицы объема q_v равна произведению соответствующих сумм состояний, относящихся к кинетической энергии молекулы (q_{gE}), потенциальной межмолекулярной энергии ($q_{g\Phi}$) и внутримолекулярной энергии (q_{gI}):

$$q_v = q_{gE} q_{g\Phi} q_{gI} \tag{XVIII, 34}$$

Для идеального газа $\Phi = 0$, так что

$$q_{g\Phi} = e^{\Phi/kT} = 1 \tag{XVIII, 35}$$

Таким образом

$$\mu_g = kT \ln p - kT \ln q_{gE} q_{gI} kT \tag{XVIII, 36}$$

Это выражение показывает, что химический потенциал идеального трехмерного газа при данной температуре T определяется его концентрацией (через p), кинетической энергией его молекул (через q_{gE}) и внутримолекулярной, потенциальной и кинетической энергией (через q_{gI}).

Аналогично выражению (XVIII, 30) можно написать выражение и для химического потенциала идеального двумерного газа на однородной поверхности (т. е. при малых заполнениях θ):

$$\mu_a = -kT \ln \frac{q_a}{N_a} \qquad \text{(XVIII,37)}$$

где q_a — сумма состояний одной молекулы адсорбата для поверхности s, а N_a — число адсорбированных молекул.

Для этих молекул целесообразно ввести сумму состояний для единицы поверхности

$$q_a/s = q_s \qquad \text{(XVIII,38)}$$

В соответствии с этим уравнение (XVIII, 37) принимает вид:

$$\mu_a = -kT \ln \frac{q_s s}{N_a} \qquad \text{(XVIII,39)}$$

Так как $N_a/s = \alpha$, то

$$\mu_a = kT \ln \alpha - kT \ln q_s \qquad \text{(XVIII,40)}$$

Сумма состояний для адсорбированной молекулы на однородной поверхности

$$q_s = q_{s\Phi} q_{sE} q_{sI} \qquad \text{(XVIII,41)}$$

где $q_{s\Phi}$ — сумма состояний, определяемая потенциальной энергией Φ взаимодействия молекулы адсорбата с адсорбентом, q_{sE} — сумма состояний молекулы адсорбата, связанная с ее движением в адсорбционном слое, а q_{sI} — сумма состояний, определяемая внутримолекулярной потенциальной и кинетической энергией молекулы в адсорбированном состоянии. Таким образом

$$\mu_a = kT \ln \alpha - kT \ln q_{s\Phi} q_{sE} q_{sI} \qquad \text{(XVIII,42)}$$

Это выражение показывает, что химический потенциал адсорбата в разреженном слое на однородной поверхности при данной температуре определяется его концентрацией (через α), потенциальной энергией его взаимодействия с адсорбентом (через $q_{s\Phi}$), кинетической энергией его молекул в адсорбционном слое (через q_{sE}) и внутримолекулярной потенциальной и кинетической энергией молекулы адсорбата на поверхности (через q_{sI}).

В состоянии равновесия справедливо условие (см. стр. 436)

$$\mu_a = \mu_g \qquad \text{(XVIII,43)}$$

Подставляя сюда выражение (XVIII, 42) для μ_a и аналогичное выражение (XVIII, 36) для μ_g и потенцируя, получаем:

$$\frac{\alpha}{p} = \frac{q_{s\Phi} q_{sE} q_{sI}}{q_{gE} q_{gI} kT} = K \qquad \text{(XVIII,44)}$$

Так как величины q при постоянной температуре постоянны, то это уравнение представляет уже знакомое нам *уравнение* (XVI, 3a) *изотермы адсорбции Генри* (см. стр. 417 и сл.)

$$\alpha = Kp$$

где K — константа адсорбционного равновесия Генри. Преимущество молекулярно-статистического вывода уравнения Генри заключается в том, что константа адсорбционного равновесия в этом уравнении сводится к суммам состояний молекулы адсорбата на поверхности и в объеме газа, т. е. к энергиям взаимодействий частиц — молекулы адсорбата и атомов, ионов, молекул или функциональных групп адсорбента.

В классическом приближении (т. е. в рамках классической кинетической теории) кинетическая энергия молекулы при переходе ее из объема газа на поверхность не изменяется. Поэтому при изменении характера движения молекулы, например в случае нелокализованной адсорбции (при замене одной степени свободы поступательного движения на колебательное) или в случае локализованной адсорбции (при замене трех степеней свободы поступательного движения на три степени свободы колебательного), в этом приближении $q_{sE} = q_{gE}$. При неспецифической адсорбции можно далее допустить, что внутримолекулярная энергия и внутримолекулярные движения также не изменяются, т. е. что q_I остается неизменной, $q_{sI} = q_{gI}$. Таким образом, при неспецифической адсорбции в классическом приближении изменяется только потенциальная энергия Φ молекулы адсорбата по отношению к адсорбенту и соответствующая сумма состояний $q_{s\Phi}$. Константа Генри в этом приближении сводится к выражению

$$K = q_{s\Phi}/kT \qquad \text{(XVIII,45)}$$

Это выражение показывает, что константа Генри для адсорбции определяется в основном потенциальной энергией адсорбционных сил.

Как уже отмечалось выше, числовой расчет константы адсорбционного равновесия можно произвести лишь в тех случаях, когда известна зависимость потенциальной энергии адсорбат — адсорбент Φ от координат.

В простейшем случае нелокализованной адсорбции одноатомных молекул на однородной поверхности Φ зависит лишь от расстояния от поверхности z, так что

$$q_{s\Phi} \approx e^{-\Phi_0/kT} \qquad \text{(XVIII,46)}$$

где Φ_0 — значение потенциальной энергии адсорбционных сил в минимуме потенциальной кривой (см. стр. 464). Таким образом, в этом простейшем случае уравнение изотермы адсорбции принимает вид:

$$\alpha = \frac{p}{kT} \cdot e^{-\Phi_0/kT} \qquad \text{(XVIII,47)}$$

31 Зак. 1505

Выше были рассмотрены способы приближенной оценки значений Φ_0 в этих простейших случаях. При подстановке в уравнение (XVIII, 47) они приводят к правильному порядку величины константы адсорбционного равновесия. В области более высоких заполнений поверхности надо, во-первых, учесть различия в моделях локализованной и нелокализованной адсорбции и, во-вторых, ввести в расчет новые суммы состояний, связанные с потенциальной энергией взаимодействия адсорбат—адсорбат. Учет локализации сводится к рассмотрению различных конфигураций на поверхности, т. е. числа способов, которым можно разделить общее число мест на поверхности N_s на занятые N_a и свободные $N_s—N_a$. Это приводит к появлению в выражении для химического потенциала адсорбата (XVII, 37) конфигурационного множителя $N_a/N_s—N_a=\theta/1—\theta$ вместо N_a. Легко видеть, что вследствие этого вместо уравнения Генри получается уравнение Лэнгмюра.

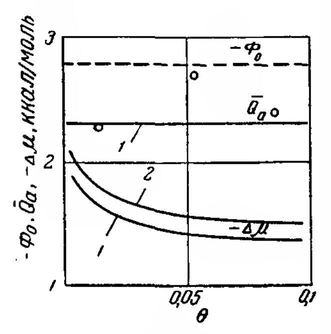


Рис. XVIII, 13. Зависимость теплоты адсорбции $\bar{Q}_a$ и изменения химического потенциала $-\Delta\mu$ от заполнения поверхности при адсорбции аргона на графите:
1 — результаты вычисления; 2 — результаты измерения $\Delta\mu$ для графитированной сажи; О — результаты измерения $\bar{Q}_a$; Φ_0 — потенциальная энергия аргона над центром шестиугольника из шести атомов углерода поверхности графита.

Учет потенциальной энергии взаимодействий адсорбат—адсорбат приводит к уравнениям изотерм адсорбции, содержащим помимо константы Генри, характеризующей энергию взаимодействий адсорбат—адсорбент, другую константу, характеризующую энергию взаимодействия адсорбат—адсорбат. При этом получаются, например, уравнения вида (XVI, 35) или (XVI, 36) и (XVII, 46).

Для расчета других термодинамических свойств адсорбционных систем достаточно знать изменения химического потенциала адсорбата при его переходе из стандартного состояния в газе ($p°=1$ *атм*) на поверхность при величине поверхностной концентрации α. Из уравнений (XVIII, 40) и (XVIII, 33) следует, что

$$\Delta\mu = \mu_a - \mu_g^{\circ} = kT\ln\alpha - kT\ln\frac{q_s}{p^{\circ}kTq_v} \qquad \text{(XVIII, 48)}$$

Дифференциальную теплоту адсорбции можно получить отсюда по формуле Гиббса—Гельмгольца

$$\bar{Q}_a = -\left[\Delta\mu - T\left(\frac{\partial\,\Delta\mu}{\partial T}\right)_\alpha\right] \qquad \text{(XVIII, 49)}$$

а дифференциальную энтропию по формуле

$$\Delta S_a = -\left(\frac{\partial\,\Delta\mu}{\partial T}\right)_\alpha \qquad \text{(XVIII, 50)}$$

Определяя вторую производную $\Delta\mu$ по T, можно найти теплоемкость адсорбата.

На рис. XVIII, 13 результаты молекулярно-статистического расчета зависимостей $-\Delta\mu$ и $\bar{Q}_a$ от заполнения поверхности базисной грани графита молекулами аргона при —195° С сопоставлены с экспериментальными данными. Это сопоставление показывает, что приближенная оценка потенциальной энергии дисперсионных сил с помощью молекулярно-статистического расчета при небольших заполнениях поверхности приводит к термодинамическим величинам, близким к измеренным.

ГЛАВА XIX

АДСОРБЦИЯ ПОРИСТЫМИ АДСОРБЕНТАМИ. АДСОРБЦИЯ ИЗ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ

§ 1. Пористые адсорбенты корпускулярной, губчатой и кристаллической структуры

Непористые адсорбенты, получаемые реакциями осаждения кристаллических осадков, например сульфата бария или размолом кристаллических и стеклообразных твердых тел, обладают сравнительно небольшой удельной поверхностью. Величина удельной поверхности таких тел редко превышает 10 $м^2/г$, чаще она составляет несколько десятых $м^2/г$ или около 1 $м^2/г$. Более высокодисперсные непористые тела, служащие, например, хорошими наполнителями для резин, могут быть получены при неполном сгорании летучих органических соединений (черные сажи) или кремнийорганических соединений (белые сажи), а также гидролизом галоидангидридов ортокремневой кислоты ($SiCl_4$, SiF_4) в сильно перегретом паре воды (аэросилы). Удельная поверхность таких тел с непористыми частицами достигает сотен $м^2/г$. Такие адсорбенты находят широкое применение в качестве наполнителей полимеров, смазок, лаков и т. п.

Для эффективной работы адсорбентов в качестве поглотителей в противогазах, активных катализаторов или носителей каталитически активных веществ, осушителей, а также при адсорбционном разделении компонентов смесей применяются тела с поверхностями в несколько сотен и до тысячи $м^2/г$. Вместе с тем такие адсорбенты применяются обычно в зерненом виде (в виде таблеток, гранул, маленьких шариков) для придания им необходимой механической прочности и уменьшения сопротивления потоку газа или жидкости. Размеры гранул составляют обычно 0,1—2 *мм*. Этим условиям — высокой внутренней поверхности гранул удовлетворяют достаточно тонкопористые адсорбенты.

Пористые адсорбенты со столь высокой удельной поверхностью могут быть получены разными способами, из которых два являются важнейшими. Первый способ заключается в построении твердого скелета адсорбента из весьма малых частиц коллоидных размеров. Эти частицы (корпускулы), слипаясь или срастаясь у мест контакта, образуют скелет с огромной внутренней поверхностью. Примером адсорбентов с *корпускулярной структурой* скелета являются многие высушенные гели (ксерогели), например *силикагели*,

алюмосиликагели, употребляемые как катализаторы крекинга нефтепродуктов, *алюмогели*, *активная окись магния* и т. п. Корпускулы, из которых слагается скелет таких адсорбентов, могут быть аморфными и тогда они представляют обычно шарики — глобулы (адсорбенты с глобулярной структурой — силикагели и алюмосиликагели) или же они могут представлять мелкие кристаллики (пластинки в случае активной гидроокиси магния, кубики в случае окиси магния и т. п.).

Удельная поверхность адсорбентов корпускулярной структуры определяется в основном размерами корпускул. Например, удельная поверхность адсорбентов, состоящих из соприкасающихся в точках глобул близких размеров с гладкой поверхностью, равна $s \approx \pi D^2 N$, где D — средний диаметр глобул, а N — число глобул в 1 *г* адсорбента. Объем одного грамма адсорбента $v = \frac{1}{\delta} \approx \frac{1}{6}\pi D^3 N$ (здесь δ — плотность глобул). Отсюда

$$s \approx \frac{6}{\delta D}; \quad D \approx \frac{6}{\delta s} \qquad \text{(XIX, 1)}$$

Таким образом, зная удельную поверхность адсорбента, можно оценить средние размеры глобул, составляющих его скелет. При $\delta \approx 2{,}2$ *г/см*³ (силикагели), $D \approx \frac{27\,300}{s}$ Å, если s выражена в *м²/г*. При $s \approx 100$ *м²/г* (малоактивные силикагели) $D \approx 300$ Å, при $s \approx 800$ *м²/г* (высокоактивные силикагели) $D \approx 40$ Å. Отсюда видно, что для определения удельной поверхности высокоактивных адсорбентов адсорбционными методами следует применять лишь молекулы небольших размеров.

Поры в адсорбентах корпускулярной структуры представляют зазоры между корпускулами. Их размеры определяются в основном размерами корпускул и их упаковкой. Если размеры частиц не сильно различаются и упаковка близка к правильной, получаются более или менее однороднопористые структуры. Среднее число касаний глобул в активных однороднопористых силикагелях составляет около шести, т. е. приблизительно соответствует простой кубической упаковке глобул.

Второй важный способ получения адсорбентов заключается в воздействии на исходное грубопористое или непористое тело (кокс, стекло) агрессивных газов или жидкостей. Например, при воздействии на неактивный уголь газов-окислителей (H_2O или CO_2 при 850—950° C) часть вещества угля выгорает и получается так называемый *активный уголь*, пронизанный весьма тонкими порами размером около десятков или сотен Å. При воздействии кислот на натриево-боросиликатное стекло удаляется преимущественно натриево-боратный компонент, в результате чего получаются состоящие из кремнезема *пористые стекла* с порами размером от

десятка до тысяч Å, в зависимости от предварительной термообработки стекол и последующей щелочной промывки. Скелеты таких адсорбентов обладают в основном *губчатой* структурой.

Структуры скелетов адсорбентов исследуются электронно-микроскопическим методом.

Весьма важное значение имеют *пористые кристаллы*, обладающие молекулярно-ситовым действием. Примером пористых кристаллов являются *цеолиты*, построенные из чередующихся тетраэдров AlO_4^- и SiO_4 (отрицательный заряд нейтрализуется катионами). Двадцать четыре таких тетраэдра образуют кубооктаэдрические единицы, связываемые между собой в кристаллах цеолитов в рыхлые пространственные решетки.

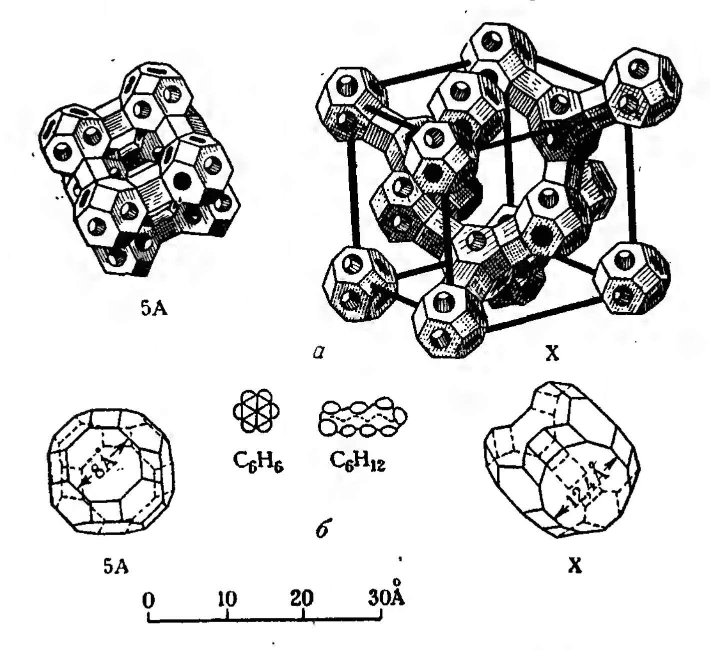


Рис. XIX, 1. Модели решеток (*а*) и полостей (*б*) пористых кристаллов цеолитов типа А и X (фоязит).

На рис. XIX, 1*а* изображены модели решеток цеолитов типа А и X. Структурные элементы этих решеток — кубооктаэдрические единицы. Вершинами изображенных на рисунках кубооктаэдров являются Si или Al. В случае цеолитов типа А кубооктаэдры образуют простую кубическую решетку, а в случае цеолитов X типа фоязита — решетку типа решетки алмаза. В обоих случаях получаются сравнительно большие полости, соединенные системой каналов. На рис. XIX, 1, *б* изображены эти большие полости цеолитов

типа A и X. В вершинах многогранников также расположены Si или Al. Доступность полости цеолита A определяется диаметром восьмичленного кольца, а в цеолите X — двенадцатичленного. Размеры отверстий этих колец указаны на рисунке 1. Нужно, однако, учитывать, что эти отверстия несколько сужаются ионами кислорода, которые окружают Si и Al, на их размер влияют также заряд и радиус катионов. Кроме того, у реальных цеолитов многоугольники не вполне правильны. Поэтому для цеолита типа A эффективный диаметр отверстия, ведущего в большую полость и доступного для молекул, составляет примерно 4—5 Å, а для цеолита типа X

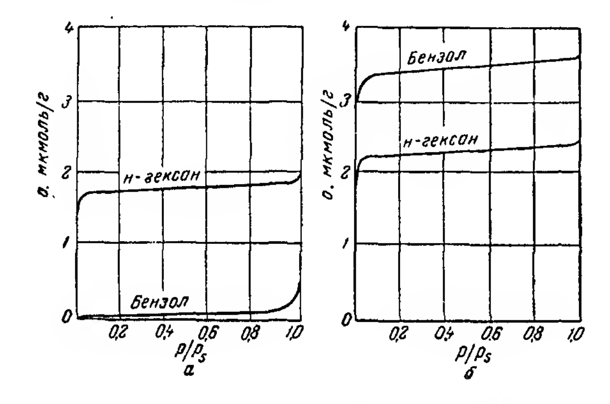


Рис. XIX, 2. Изотермы адсорбции паров бензола и *н*-гексана пористыми кристаллами цеолитов:
а — типа 5A (или CaA); *б* — типа 13X (или NaX).

около 7,5 Å. На рис. XIX, 1 представлены в том же масштабе модели молекул бензола и *н*-гексана. Молекулы бензола не могут проникать в полости цеолитов типа 5A *, но свободно проникают в полости цеолитов типа X. Молекулы *н*-гексана проникают в полости обоих цеолитов. В соответствии с этим более тонкопористый цеолит типа 5A адсорбирует молекулы *н*-гексана, но не адсорбирует бензол (рис. XIX, 2, *а*). По отношению к этим двум углеводородам цеолит 5A ведет себя как молекулярное сито. Цеолиты типа X адсорбируют оба углеводорода (рис. XIX, 2, *б*).

Молекулярно-ситовое действие цеолитов широко используется для осушки и разделения паров и растворов, молекулы компонентов которых имеют разные размеры, меньшие и большие размеров отверстий каналов соответствующих пористых кристаллов. Большим преимуществом пористых кристаллов является высокая однородность их пор.

* В цеолите типа 5A около 2/3 или более ионов Na^+ заменено на ионы Ca^{2+}

§ 2. Влияние размеров пор на адсорбцию паров при малых давлениях

При сужении пор адсорбционные силы сближающихся стенок пор складываются, причем потенциал дисперсионных сил всегда увеличивается. Это приводит к увеличению энергии адсорбции, в особенности для молекул с большой поляризуемостью, например больших по размерам молекул углеводородов и их производных. Энергия адсорбции паров гексана и бензола на силикагеле заметно увеличивается при сужении его пор до 50—40 Å. При адсорбции

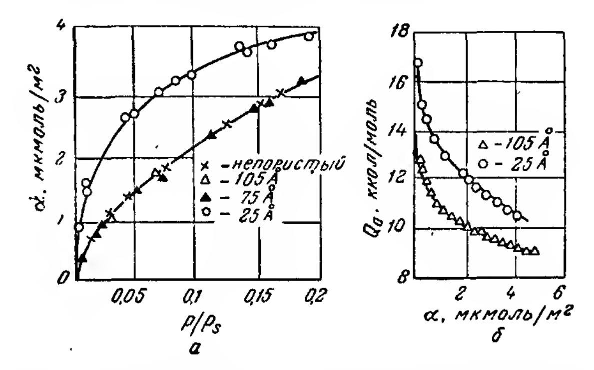


Рис. XIX, 3. Изотермы адсорбции паров бензола гидроксилированными образцами кремнезема с различными размерами пор (*а*) и соответствующие зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от величины адсорбции (*б*).

малых по размерам молекул, таких, как молекулы азота и метанола, энергия адсорбции заметно изменяется лишь при сужении пор до размеров, меньших 30 Å. В случае адсорбции воды на силикагеле сужение пор до 25 Å на энергии адсорбции практически еще не сказывается.

На рис. XIX, 3 показаны изотермы адсорбции и дифференциальных теплот адсорбции паров бензола на силикагелях различной структуры. Из рисунка видно, что переход от непористого кремнезема (аэросила) к крупнопористым силикагелям (75—105 Å) с предельно гидроксилированной поверхностью не изменяет абсолютных величин адсорбции в области заполнения монослоев. Переход же к тонкопористым силикагелям (25 Å) вызывает заметный рост величины адсорбции и теплоты адсорбции; изотермы адсорбции становятся более выпуклыми. Таким образом, для извлечения паров таких веществ при малых парциальных давлениях выгоднее применять тонкопористые адсорбенты (с учетом кинетики).

Адсорбция небольших молекул воды практически не зависит от размеров пор и поэтому пропорциональна удельной

поверхности гидроксилированных образцов кремнезема вплоть до весьма тонкопористых силикагелей.

В случае тонкопористых адсорбентов обычно уже нельзя говорить о правильном заполнении адсорбционных слоев, подобном адсорбции на непористых поверхностях. В сужениях пор адсорбционный потенциал повышен по сравнению с адсорбционным потенциалом стенок более широкой части пор. В этих местах происходит интенсивная адсорбция, и концентрация адсорбата оказывается большей, чем на поверхности более широких частей пор. Поэтому применение уравнений Лэнгмюра и БЭТ к адсорбции на адсорбентах со столь неоднородными участками поверхности затруднено. Если этими уравнениями и можно формально описать адсорбцию тонкопористыми адсорбентами, то константа a_m при этом теряет смысл емкости плотного монослоя; использование этой константы для определения удельной поверхности таких адсорбентов уже не дает правильных результатов.

Увеличение адсорбционного потенциала в тонких порах приводит при адсорбции паров к заполнению тонких пор молекулами адсорбата уже при небольших относительных давлениях пара p/p_s.

На этом основании в потенциальной теории Поляни сделано допущение, что практически весь адсорбат находится на поверхности твердого тела в жидком состоянии. Это допущение обычно принимается для описания изотермы адсорбции сильно адсорбирующегося пара в пористом адсорбенте. В этом случае предполагается, что жидкий адсорбат сначала образуется в местах с наиболее высоким потенциалом адсорбционных сил, т. е. в более узких порах (однако хорошо доступных для молекул адсорбата). По мере повышении давления пара количество адсорбата увеличивается и жидкость заполняет более широкие поры. Эти допущения позволяют в теории Поляни представить адсорбционный потенциал не как функцию расстояния от поверхности пористого адсорбента, которая неизвестна, а как функцию от объема жидкого адсорбата, которую можно оценить из опытной изотермы адсорбции следующим образом. Объем w части адсорбционного пространства в порах, занятой жидким адсорбатом, находится умножением количества адсорбата (величины адсорбции) a на мольный объем жидкости v_m:

$$w = av_m \qquad \text{(XIX, 2)}$$

Для оценки величины адсорбционного потенциала в теории Поляни далее принимается, что давление пара непосредственно над поверхностью адсорбированной жидкости равно давлению p_s насыщенного пара над нормальной жидкостью. Так как в газовой фазе вдали от поверхности адсорбента равновесное давление равно p, то величина работы перевода газа с поверхности жидкого адсорбата в равновесную газовую фазу, т. е. от давления p_s к давлению p (работа против адсорбционных сил) составит:

$$RT \ln \frac{p_s}{p} = \varepsilon \qquad \text{(XIX, 3)}$$

Эта величина в теории Поляни и принимается за меру адсорбционного потенциала.

Так как изотерма адсорбции дает зависимость количества адсорбата a от равновесного давления пара (p или p/p_s), то величина объема адсорбционного пространства w является функцией p/p_s, т. е. величины адсорбционного потенциала ε. Зная изотермы адсорбции (рис. XIX, 4а), можно с помощью уравнений (XIX, 2) и (XIX, 3) вычислить значения w и ε и построить кривую зависимости адсорбционного потенциала ε от объема адсорбционного пространства w (рис. XIX, 4б).

Как видно из рис. XIX, 4б, зависимость адсорбционного потенциала от объема адсорбционного пространства для данного адсорбата практически не зависит от температуры и выражается одной кривой $\varepsilon = f(w)$, называемой *характеристической кривой*. Поэтому данная точка на этой кривой может быть выражена соответствующими точками изотерм адсорбции, относящихся к разным температурам (T_1 и T_2):

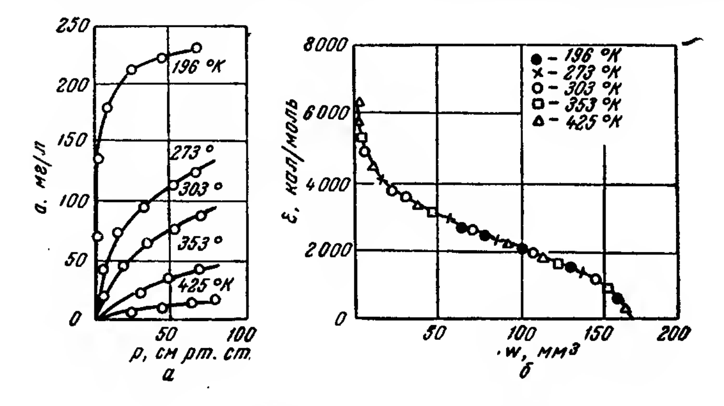


Рис. XIX, 4. Изотермы адсорбции пара CO_2 активным углем при разных температурах (*а*) и соответствующая характеристическая кривая Поляни (*б*).

$$w = a_1 v_{m,1} = a_2 v_{m,2} \qquad \text{(XIX, 4)}$$

и

$$\varepsilon = RT_1 \ln \frac{p_{s,1}}{p_1} = RT_2 \ln \frac{p_{s,2}}{p_2} \qquad \text{(XIX, 5)}$$

Эти формулы позволяют, зная a_1 для данного p_1 при температуре T_1, вычислить a_2 и p_2 при какой-либо другой температуре T_2. Таким образом, получив из опыта изотерму адсорбции данного пара при одной температуре, можно вычислить изотермы адсорбции этого пара при других температурах.

Дальнейшее развитие М. М. Дубининым потенциальной теории Поляни привело к возможности вычислять изотермы адсорбции разных паров по характеристической кривой, полученной из изотерм адсорбции одного пара, так как соотношение величин адсорбционных потенциалов ε разных паров практически не зависит от значения величины w. Таким образом, координаты точек характеристических кривых для разных адсорбатов на одном и том же адсорбенте при всех значениях w находятся в постоянном отношении β, т. е. эти кривые являются аффинными. Отношение β называется поэтому *коэффициентом аффинности* характеристических кривых. Определив характеристическую кривую из экспериментальной изотермы адсорбции одного адсорбата и зная коэффициент аффинности для какого-либо другого адсорбата по отношению к измеренному, можно вычислить его изотерму адсорбции.

Для активных углей М. М. Дубининым и Л. В. Радушкевичем установлена связь между видом характеристической кривой и пористостью углей. Для

тонкопористых углей уравнение характеристической кривой имеет вид:

$$w = w_0 e^{-k\varepsilon^2} \qquad (XIX, 6)$$

где w_0 — объем всех тонких пор (микропор), а k — константа. Это уравнение имеет вид кривой Гаусса и выражает распределение объема адсорбционного пространства w в порах угля по значениям ε. Соответствующее уравнение изотермы адсорбции легко получить, выражая в уравнении (XIX, 6) объем w через a, а величину ε через p_s/p и логарифмируя:

$$\lg a = \lg \frac{w_0}{v_m} - B\frac{T^2}{\beta^2}\left(\lg \frac{p_s}{p}\right)^2 \qquad (XIX, 7)$$

где B — константа, величина которой зависит от размеров пор и должна быть найдена из изотермы адсорбции какого-либо пара данным углем. Уравнение (XIX, 7) выражается прямой линией в координатах $\lg a$ и $(\lg p_s/p)^2$; из соответствующего графика, построенного для адсорбции одного пара, находят константы w_0 и B/β^2. Характеристические кривые, вычисленные из изотерм адсорбции на активных углях для разных паров, оказываются аффинными, т. е. отношение их ординат ε постоянно для разных значений w. Определение этого постоянного отношения, называемого коэффициентом аффинности характеристических кривых β, позволяет вычислить изотермы другого пара при других температурах, зная лишь изотерму одного пара при одной температуре и хотя бы одну экспериментальную точку для изотермы другого пара (нужную для определения величины β).

Для крупнопористых активных углей изотермы адсорбции паров лучше описываются эмпирическим уравнением, аналогичным уравнению (XIX, 7), но с показателем степени у $\lg p_s/p$, равным единице:

$$\lg a = \lg \frac{w_0}{v_m} - A\frac{T}{\beta}\lg \frac{p_s}{p} \qquad (XIX, 8)$$

Здесь A — константа, также находимая из логарифмического графика изотермы адсорбции.

Теория Поляни хорошо описывает изотермы неспецифической адсорбции паров органических веществ активными углями. Она неприменима для мономолекулярной адсорбции, а также для полимолекулярной адсорбции на непористых и широкопористых адсорбентах [изотермы с перегибами не описываются уравнениями (XIX, 7) и (XIX, 8)] и для адсорбции в очень тонких порах, поскольку в этих случаях свойства адсорбата далеки от свойств обычных жидкостей.

Уравнение (XIX, 8) можно записать в виде

$$a = mp^n \qquad (XIX, 9)$$

где m и n — константы. Это эмпирическое уравнение изотермы адсорбции называется *уравнением Фрейндлиха*; оно часто хорошо описывает изотермы адсорбции паров и газов на неоднородных поверхностях в средней области заполнений. В отличие от уравнения Лэнгмюра оно, однако, не дает ни предельного закона Генри $a = Kp$ (см. стр. 421), ни предельного значения $a = a_m$ при больших давлениях.

§ 3. Влияние размеров пор на адсорбцию паров при больших относительных давлениях. Капиллярная конденсация

Поры тонкопористых адсорбентов заполняются молекулами сильно адсорбирующихся веществ уже в области малых относительных давлений паров, так что адсорбция достигает предела.

Это выражено особенно ярко в случае адсорбции пористыми кристаллами цеолитов (см. рис. XIX, 2). В случае же крупнопористых адсорбентов на поверхности пор, за исключением мест их сужений, адсорбция в области малых значений p/p_s происходит подобно адсорбции на непористых телах той же химической природы. Поэтому на стенках широких пор в области больших значений p/p_s образуются, как и на поверхности непористых адсорбентов, полимолекулярные слои. Мы видели (см. рис. XVI, 8), что теплота адсорбции при образовании таких полимолекулярных слоев близка к теплоте конденсации. Поэтому свойства адсорбата в этом случае действительно близки к свойствам жидкости.

Чтобы выяснить возможность конденсации пара на поверхности жидкой пленки адсорбата в порах, весьма важно найти зависимость давления пара от кривизны поверхности жидкости. Условие механического равновесия поверхности раздела жидкость — пар выражается уравнениями (XVII, 17) и (XVII, 18) (см. стр. 438). Пусть фаза I, в которой лежат центры кривизны, газообразна *, а фаза II — жидкая пленка. Тогда разность гидростатических давлений в фазах I и II [см. уравнение (XVII, 22), стр. 439]

$$P' - P'' = \sigma(k_1 + k_2) \qquad (XIX, 10)$$

где σ — поверхностное натяжение, k_1 и k_2 — главные кривизны поверхности мениска жидкости. Давление пара над этой поверхностью в фазе I определяется величиной химического потенциала пара:

$$\mu' = \mu_0' + RT \ln p$$

При равновесии пара с жидкостью в фазе II $\mu' = \mu''$, следовательно $d\mu'' = d\mu' = RTd \ln p$. С другой стороны, $\left(\frac{\partial \mu''}{\partial P''}\right)_T = v_m$, где v_m — мольный объем жидкости. Поэтому

$$dP'' = \frac{1}{v_m}d\mu = \frac{RT}{v_m}d \ln p \qquad (XIX, 11)$$

Интегрируя от давления P'', соответствующего данной кривизне $(k_1 + k_2)$ и давлению пара p, до давления P_0'', соответствующего нулевой кривизне (плоской поверхности) и давлению насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости p_s, находим, считая v_m постоянным:

$$P_0'' - P'' = \frac{RT}{v_m}\ln \frac{p_s}{p} \qquad (XIX, 12)$$

* Эта газообразная фаза содержит пар интересующего нас компонента (образующего жидкую пленку) и может содержать также инертные, практически (по сравнению с этим компонентом) неадсорбирующиеся газы, например газы воздуха.

Так как для плоской поверхности $P_0''=P_0'$, а общее давление в газовой фазе (пар+инертный газ) не изменяется, т. е. $P_0'=P'$, то из уравнений (XIX, 10) и (XIX, 12) получаем:

$$\frac{RT}{v_m}\ln\frac{p_s}{p}=\sigma(k_1+k_2) \qquad \text{(XIX, 13)}$$

откуда

$$p=p_s e^{-\frac{\sigma v_m(k_1+k_2)}{RT}} \qquad \text{(XIX, 14)}$$

Таким образом, с ростом кривизны вогнутой поверхности жидкости давление пара над ней уменьшается. Следовательно, над вогнутыми менисками пар становится насыщенным при $p<p_s$, или при $\frac{p}{p_s}<1$, т. е. в капиллярах, несущих пленки адсорбированной жидкости, обладающие вогнутыми поверхностями, конденсация пара произойдет при меньших давлениях пара, чем над жидкостью с плоской поверхностью. Это обстоятельство вызывает явление *капиллярной конденсации* пара в порах адсорбентов.

Радиус мениска *, при котором начинается капиллярная конденсация, зависит от размеров молекул адсорбата; обычно он составляет около 10—15 Å.

Для вогнутого шаровидного мениска радиуса $r_ш$ оба центра кривизны совпадают, т. е. $k_1=k_2=\frac{1}{r}$, так что $k_1+k_2=\frac{2}{r_ш}$, поэтому

$$p_ш/p_s=e^{-\frac{2\sigma v_m}{r_ш RT}} \qquad \text{(XIX, 15)}$$

Это уравнение называется *формулой Томсона* (Кельвина).

В случае сферической капли центр кривизны лежит внутри жидкой фазы, поэтому $(k_1+k_2)=-\frac{2}{r_ш}$, следовательно

$$p/p_s=e^{\frac{2\sigma v_m}{r_ш RT}} \qquad \text{(XIX, 16)}$$

т. е. давление пара над каплей больше давления пара над плоской поверхностью жидкости.

Для цилиндрического мениска одна из главных кривизн равна нулю, поэтому

$$p_ц/p_s=e^{-\frac{\sigma v_m}{r_ц RT}} \qquad \text{(XIX, 17)}$$

Таким образом, давление пара над цилиндрическим мениском понижается меньше, чем над шаровым мениском с тем же радиусом,

* Радиус мениска меньше радиуса пор на толщину пленки адсорбата.

т. е. $p_ц>p_ш$. С этим связано явление *гистерезиса капиллярной конденсации.*

Рассмотрим процесс адсорбции и десорбции для пор конусообразной и цилиндрической формы (рис. XIX, 5).

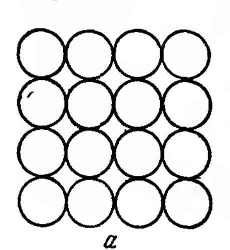
В результате адсорбции на стенках конусообразной поры образуется адсорбционная пленка с вогнутой поверхностью. Максимальной кривизной эта поверхность обладает в наиболее узкой части поры, где образуется мениск с шаровидной поверхностью радиуса r. Когда давление пара над этой поверхностью p достигает значения $p_s e^{-\frac{2\sigma v_m}{rRT}}$, пар станет относительно этой поверхности насыщенным и начнется его конденсация, которая приведет к продвижению жидкости в более широкую часть поры, т. е. к увеличению r. Следовательно, для того чтобы пар продолжал конденсироваться, должно увеличиваться давление p (см. рис. XIX, 5а). При десорбции процесс пойдет тем же путем в обратном направлении. Таким образом, капиллярная конденсация в порах воронко-образной (или клиновидной) формы протекает обратимо.

Рис. XIX, 5. Схема капиллярной конденсации в порах различной формы:
а — конусообразной; *б* — цилиндрической, закрытой у одного конца; *в* — цилиндрической, открытой с обоих концов.

При адсорбции пара в поре цилиндрической формы, закрытой с одного конца (т. е. в поре, напоминающей пробирку), у закрытого конца образуется шаровидный мениск. При $p=p_s e^{-\frac{2\sigma v_m}{rRT}}$ начинается капиллярная конденсация. Жидкость в поре поднимается, но в отличие от поры конусообразной формы радиус мениска при этом не изменяется. Таким образом, вся пора заполнится жидкостью при постоянном значении p; изотерма капиллярной конденсации изобразится вертикальной линией (см. рис. XIX, *б*). Десорбция произойдет тем же путем обратимо.

Если же адсорбция пара происходит в цилиндрической поре, открытой с обоих концов, то шаровидный мениск при адсорбции не образуется и капиллярная конденсация начнется на вогнутом цилиндрическом мениске пленки, покрывающей стенки капилляра, при давлении $p_ц=p_s e^{-\frac{\sigma v_m}{rRT}}$. Конденсация в этом случае приводит

к увеличению толщины пленки, т. е. не к увеличению, а к уменьшению радиуса r, поэтому при давлении p весь капилляр заполнится жидкостью. Изотерма капиллярной конденсации на пути адсорбции будет, как и в предыдущем случае, иметь вертикальный участок, но вследствие того, что кривизна цилиндрической поверхности меньше шаровой (при том же радиусе), вертикальный участок на изотерме будет находиться при $p=p_ц$ большем, чем $p_ш$ (см. рис. XIX, 5*в*). После заполнения капилляра на его концах образуются шаровидные мениски, соответствующие $p=p_ц$, т. е. с той же кривизной, что и цилиндрический мениск, следовательно, с $r=2r_ц$. При дальнейшем повышении давления пара от $p_ц$ до p_s кривизна этих менисков будет уменьшаться до нуля и соответственно дополнительно сконденсируется небольшое количество пара.



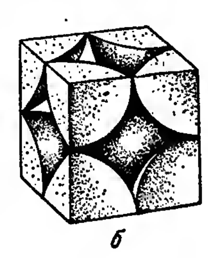


Рис. XIX, 6. Схема поры в адсорбенте глобулярной структуры с координационным числом шесть:
а — упаковка шаров в плоскости; *б* — вид «элементарной поры».

При десорбции вначале процесс пойдет обратимо: при испарении небольших количеств жидкости в устья капилляра будут вдавливаться шаровидные мениски растущей кривизны. Однако при $p=p_ц$ эти шаровидные мениски еще прорваться не могут, поэтому при этом давлении пара капилляр останется еще заполненным, так что десорбционная ветвь разойдется с адсорбционной и радиус шаровидного мениска будет продолжать уменьшаться. Только при понижении давления пара до $p=p_ш=p_s e^{-\frac{2\sigma v_m}{rRT}}$ радиус шаровидного мениска сделается равным радиусу адсорбционной пленки в цилиндре и вся жидкость, которая была сконденсирована в капилляре, испарится. Таким образом, при этом давлении пара ($p_ш<p_ц$) десорбционная ветвь вертикально опустится до обратимой изотермы полимолекулярной адсорбции, т. е. получается характерная *петля капиллярно-конденсационного гистерезиса* (рис. XIX, 5*в*).

В реальных адсорбентах, например в адсорбентах глобулярной структуры (см. рис. XIX, 6) с достаточно большим числом касаний, вокруг мест контакта глобул участки поры имеют клиновидную форму. Поэтому вокруг мест касаний глобул капиллярная конденсация начнется обратимо. Однако мениски, продвигающиеся от мест касаний глобул к горлам такой поры, образуют при своем слиянии в этих горлах мениски кольцеобразной формы, близкие к цилиндрическим. Эти горла и более широкие пространства между глобулами заполняются жидкостью скачком (подобно цилиндрической поре с открытыми концами) при давлении пара, близком к $p_ц=p_s e^{-\frac{\sigma v_m}{rRT}}$, где r — радиус кольцеобразного (приблизительно цилиндрического) мениска в горле. При десорбции в горлах поры образуется мениск шаровидной формы, который прорывается лишь при давлении $p_ш=p_s e^{-\frac{2\sigma v_m}{rRT}}$, т. е. при $p_ш<p_ц$. Это приводит к петле капиллярно-конденсационного гистерезиса.

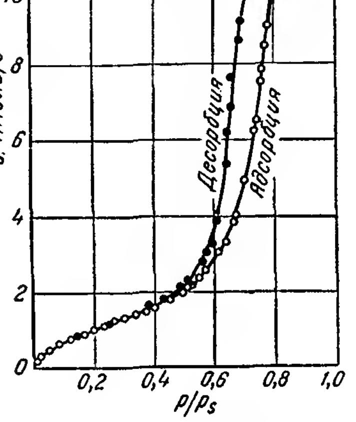


Рис. XIX, 7. Изотерма адсорбции и десорбции пара бензола на крупнопористом силикагеле.

Реальные адсорбенты не обладают столь однородной структурой, поэтому их поры заполняются (или опоражниваются) неодновременно, что приводит к наклонным ветвям гистерезиса,

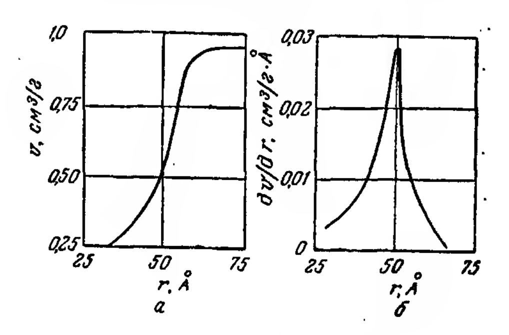


Рис. XIX, 8. Структурная кривая (*а*) и кривая распределения объема пор по значениям эффективных радиусов (*б*) для силикагеля.

как это видно из рис. XIX, 7, на котором показана изотерма адсорбции пара бензола в порах довольно однородного крупнопористого силикагеля.

Так как при десорбции образуются только шаровидные мениски, а при адсорбции — как шаровидные, так и цилиндрические, то десорбционную ветвь изотермы удобно использовать для определения *эффективных размеров* пор, т. е. размеров, эквивалентных круглым цилиндрическим порам. Каждая точка изотермы дает значения адсорбированного количества a и относительного давления пара p/p_s. Умножая величину a на v_m (мольный объем жидкости), находят объем пор v, заполненный жидкостью, а подставляя соответствующую величину p/p_s в формулу Томсона (XIX, 15), получают эффективный радиус $r_ш$ шаровидного мениска в поре.

Радиус поры r находят, прибавляя к величине $r_ш$ толщину адсорбционного слоя τ, которую определяют при том же p/p_s из

изотермы абсолютных величин адсорбции, полученной для непористого или очень крупнопористого адсорбента той же природы. Получив серию значений v и r, строят *структурную кривую* адсорбента — зависимость v от r. Находя производную $\partial v/\partial r$, получают кривую распределения объема пор адсорбента по значениям эффективных радиусов (зависимость $\partial v/\partial r$ от r), позволяющую судить о характере пористости адсорбента. На рис. XIX, 8 показаны структурная кривая и кривая распределения объема пор по значениям эффективных радиусов для силикагеля, полученные из изотермы десорбции, изображенной на рис. XIX, 7. Кривая распределения показывает, что этот силикагель является довольно однороднопористым. В этом случае наиболее вероятный эффективный радиус пор составляет около 50 Å.

§ 4. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. Уравнения изотерм адсорбции из растворов

Адсорбция из растворов на поверхности твердых адсорбентов отличается от адсорбции индивидуальных веществ (газов, паров, чистых жидкостей) тем, что в растворе имеется по крайней мере два компонента, образующих на поверхности плотный слой. Вследствие этого компоненты раствора в этом слое при изменении концентрации вытесняют друг друга, что является характерной особенностью адсорбции из растворов. Таким образом, ни в поверхностном растворе (в адсорбционном слое), ни в объеме раствора свободных мест нет, происходит лишь вытеснение молекул одного компонента молекулами другого.

Условиями равновесия компонентов 1 и 2 бинарного поверхностного и объемного растворов согласно уравнениям (XVII, 10) (см. стр. 436) являются равенства химических потенциалов

$$\left.\begin{aligned} \mu_{a,1} &= \mu_1 \\ \mu_{a,2} &= \mu_2 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XIX, 18)}$$

где $\mu_{a,1}$ и $\mu_{a,2}$ — химические потенциалы компонентов 1 и 2 в поверхностном растворе, а μ_1 и μ_2 — в объемном. Выражая химические потенциалы через мольные доли x_i (обычно адсорбция из растворов изучается при постоянном внешнем давлении) и коэффициенты активности γ_i компонентов в обоих растворах, получаем:

$$\mu^{\circ}_{a,1} + RT \ln x_{a,1}\gamma_{a,1} = \mu^{\circ}_1 + RT \ln x_1\gamma_1 \qquad \text{(XIX, 19)}$$

$$\mu^{\circ}_{a,2} + RT \ln x_{a,2}\gamma_{a,2} = \mu^{\circ}_2 + RT \ln x_2\gamma_2 \qquad \text{(XIX, 20)}$$

где через μ°_i обозначены химические потенциалы соответствующих компонентов в стандартном состоянии.

Из этих уравнений следует, что

$$x_{a,1}/x_1 = \gamma_1/\gamma_{a,1} e^{-\left(\mu^{\circ}_{a,1}-\mu^{\circ}_1\right)/RT} \qquad \text{(XIX, 19a)}$$

и

$$x_{a,2}/x_2 = \gamma_2/\gamma_{a,2} e^{-\left(\mu^{\circ}_{a,2}-\mu^{\circ}_2\right)/RT} \qquad \text{(XIX, 20a)}$$

В экспоненты этих выражений входят разности химических потенциалов в стандартных состояниях в поверхностном слое и в объеме. Деля уравнение (XIX, 20a) на уравнение (XIX, 19a), получаем:

$$\frac{x_{a,2}x_1}{x_2x_{a,1}} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \cdot \frac{\gamma_{a,1}}{\gamma_{a,2}} e^{-\frac{1}{RT}\left[\left(\mu^{\circ}_{a,2}-\mu^{\circ}_2\right)-\left(\mu^{\circ}_{a,1}-\mu^{\circ}_1\right)\right]} \qquad \text{(XIX, 21)}$$

Обозначим для краткости записи

$$\gamma_2/\gamma_1 = K_v \qquad \text{(XIX, 22)}$$

$$\gamma_{a,2}/\gamma_{a,1} = K_a \qquad \text{(XIX, 23)}$$

и

$$e^{-\frac{1}{RT}\left[\left(\mu^{\circ}_{a,2}-\mu^{\circ}_2\right)-\left(\mu^{\circ}_{a,1}-\mu^{\circ}_1\right)\right]} = e^{-\frac{1}{RT}\left[\left(\mu^{\circ}_{a,2}-\mu^{\circ}_{a,1}\right)-\left(\mu^{\circ}_2-\mu^{\circ}_1\right)\right]} = K_s \qquad \text{(XIX, 24)}$$

Таким образом

$$\frac{x_{a,2}x_1}{x_2x_{a,1}} = \frac{K_v}{K_a} \cdot K_s = K \qquad \text{(XIX, 21a)}$$

Так как составы бинарных растворов (поверхностного и объемного) вполне определяются мольной долей одного из компонентов, то в уравнении (XIX, 21a) можно исключить x_1 и $x_{a,1}$ с помощью выражений

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= 1 - x_2 \\ x_{a,1} &= 1 - x_{a,2} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XIX, 25)}$$

Это приводит к следующему *общему уравнению изотермы адсорбции из бинарных растворов*:

$$x_{a,2} = \frac{Kx_2}{1 + (K-1)x_2} \qquad \text{(XIX, 26)}$$

Это уравнение передает изменение состава поверхностного раствора $x_{a,2}$ с изменением состава объемного раствора x_2. В аналогичной форме уравнение изотермы адсорбции из растворов выведено В. К. Семенченко и Батлером для адсорбции на поверхностях жидких растворов и расплавов. В написанной выше форме (XIX, 26) это уравнение позволяет выяснить влияние молекулярных полей объемного раствора (через входящую в выражение для K вели-

чину K_v), поверхностного раствора (через K_a) и адсорбента (через K_s) на величину адсорбции.

При адсорбции из идеального объемного раствора ($K_v=1$) в идеальный поверхностный раствор ($K_a=1$) величина

$$K=K_s$$

является постоянной; она представляет собой *константу адсорбционного равновесия* для адсорбции из раствора. При адсорбции на однородной поверхности твердого тела из неидеального объемного раствора в неидеальный поверхностный раствор величина K_s постоянна, но величина K_v/K_a с изменением мольной доли x_2 изменяется, так что значение $K=\frac{K_v}{K_a}\cdot K_s$ также изменяется с изменением значения x_2.

Для любого значения K при $x_2 \to 0$ (начало изотермы)

$$x_{a,2}=Kx_2 \tag{XIX, 27}$$

При $x_2=1$ (конец изотермы)

$$x_{a,2}=x_2=1 \tag{XIX, 28}$$

т. е. адсорбционный слой состоит из чистого вещества 2.

Рассмотрим далее влияние величин K_v/K_a и K_s на величину K. Для сильной адсорбции компонента 2, когда $-(\mu^{\circ}_{a,2}-\mu^{\circ}_2) \gg -(\mu^{\circ}_{a,1}-\mu^{\circ}_1)$ и больше RT, величина $K_s \gg 1$, а следовательно, и $K \gg 1$. Не очень большие отклонения K_v/K_a от 1 не могут изменить этого вывода, т. е. неравенства $K \gg 1$ при всех значениях x_2. В этом случае в уравнении изотермы (XIX, 26) $K-1 \approx K$, так что

$$x_{a,2}\approx\frac{Kx_2}{1+Kx_2} \tag{XIX, 29}$$

Это уравнение подобно уравнению Лэнгмюра.

Так как $K \gg 1$, то при не слишком малых значениях x_2 произведение $Kx_2 \gg 1$ и $x_{a,2}\approx 1$ в широком интервале значений x_2. На рис. XIX, 9а этот случай изображает кривая *1*, которая показывает, что компонент 2 преимущественно попадает в поверхностный раствор.

Если $K_s \ll 1$, то при не очень больших отклонениях величины K_v/K_a от единицы величина $K \ll 1$ при всех значениях x_2. При этом в уравнении (XIX, 26) $(K-1)\approx -1$ и в области не очень больших x_2 [в области больших $x_2 \to 1$ при любом значении K из уравнения (XIX, 26) следует, что $x_{a,2} \to 1$] справедливо уравнение:

$$x_{a,2}\approx\frac{Kx_2}{1-x_2} \tag{XIX, 30}$$

Это значит, что мольная доля $x_{a,2}$ поверхностного раствора в широком интервале значений x_2 остается вначале весьма малой

($K \ll 1$) и только при приближении значения x_2 к единице начинает быстро расти [до $x_{a,2}=1$ при $x_2=1$, см. уравнение (XIX, 28)]. На рис. XIX, 9*а* этот случай изображает кривая *2*.

Наконец, если $K_s \approx 1$, т. е. если адсорбция чистых компонентов 1 и 2 различается не сильно, то величина K в очень сильной степени зависит как от неоднородности поверхности (от изменения величины K_a с ростом мольных долей $x_{a,2}$ или x_2), так и от отклонения объемного и поверхностного растворов от идеальности, т. е.

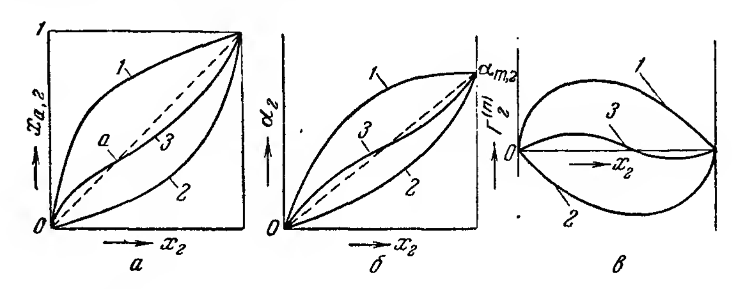


Рис. XIX, 9. Зависимость от состава объемного раствора (x_2):
а — состава поверхностного раствора $x_{a,2}$; *б* — поверхностной концентрации α_2; *в* — гиббсовской адсорбции $\Gamma_2^{(n)}$.
Изотермы *1* — сильная адсорбция компонента 2 (слабая адсорбция компонента *1*), $K_s \gg 1$; изотермы *2* — слабая адсорбция компонента *2* (сильная адсорбция компонента 1), $K_s \ll 1$; изотермы *3* — слабая адсорбция обоих компонентов.

от отклонения величины K_v/K_a от единицы. В таких случаях часто величина K отклоняется от единицы при малых значениях x_2 в одну сторону, а при больших значениях x_2 в другую, так что значение $(K-1)$ меняет знак. Этот случай на рис. XIX, 9*а* изображает кривая *3*, которая пересекает линию $x_{a,2}=x_2$. В точке *а* пересечения составы поверхностного и объемного растворов одинаковы, так что при таких концентрациях данный адсорбент не может разделить смесь. Это явление называют *адсорбционной азеотропией*.

Если при всех значениях x_2 величина $K\approx 1$, т. е. если $K_s \approx 1$ и $K_v \approx K_a \approx 1$ (чистые компоненты адсорбируются приблизительно одинаково и образуют идеальные растворы), то избирательной адсорбции практически не происходит, $x_{a,2}\approx x_2$ при всех значениях x_2. Этому соответствуют, например, растворы близких членов гомологического ряда *н*-алканов, т. е. адсорбция очень близких по геометрической и электронной структуре молекул.

Таким образом, на рис. XIX, 9*а* кривые *1*, *2* и *3* изображают все виды изотермы адсорбции $x_{a,2}=f_1(x_2)$.

От состава поверхностного раствора, выражаемого его мольной долей $x_{a,2}$, можно перейти к абсолютной величине поверхностной концентрации α_2 компонента (числу молей или молекул на

единице поверхности). Связь между α_2 и $x_{a,2}$ дается выражением, соответствующим определению мольной доли:

$$x_{a,2} = \frac{\alpha_2}{\alpha_2 + \alpha_1} \qquad \text{(XIX, 31)}$$

Поверхностную концентрацию α_1 компонента 1 можно выразить через величину α_2, принимая во внимание, что вследствие взаимного вытеснения компонентов из поверхностного слоя, при допущении неизменной ориентации молекул у поверхности, соблюдается условие

$$\alpha_2\omega_{m,2} + \alpha_1\omega_{m,1} = 1 \qquad \text{(XIX, 32)}$$

где $\omega_{m,2}$ и $\omega_{m,1}$ — площади, приходящиеся соответственно на молекулы 2 и 1 в плотном монослое. Из этого выражения следует, что

$$\alpha_1 = \frac{1 - \alpha_2\omega_{m,2}}{\omega_{m,1}} = \frac{1}{\omega_{m,1}} - \alpha_2\frac{\omega_{m,2}}{\omega_{m,1}} = \alpha_{m,1} - \beta_{2,1}\alpha_2 \qquad \text{(XIX, 33)}$$

где $\alpha_{m,1} = 1/\omega_{m,1}$ — предельная концентрация плотного монослоя компонента 1, а $\beta_{2,1} = \omega_{m,2}/\omega_{m,1}$ — коэффициент поверхностного вытеснения компонентов 2 и 1. В частности, для чистого компонента 2, $\alpha_2 = \alpha_{m,2}$, а значение $\alpha_1 = 0$ и для чистого компонента 1 $\alpha_1 = \alpha_{m,1}$, а значение $\alpha_2 = 0$, где $\alpha_{m,2}$ и $\alpha_{m,1}$ — предельные значения концентраций плотных монослоев компонента 2 и соответственно компонента 1. Поэтому из выражения (XIX, 32) для адсорбции чистых компонентов следует:

$$\alpha_{m,2}\omega_{m,2} = \alpha_{m,1}\omega_{m,1} = 1 \qquad \text{(XIX, 34)}$$

или

$$\alpha_{m,1} = \alpha_{m,2}\beta_{2,1} \qquad \text{(XIX, 34a)}$$

Подставляя выражение (XIX, 33) для α_1 в формулу (XIX, 31), вводя полученное выражение для $x_{a,2}$ в уравнение (XIX, 26) и решая это уравнение относительно α_2, получаем уравнение изотермы адсорбции из бинарных растворов в следующем виде:

$$\alpha_2 = \frac{\alpha_{m,1}Kx_2}{1 + (K\beta_{2,1} - 1)\,x_2} \qquad \text{(XIX, 35)}$$

или, учитывая выражение (XIX, 34a) в виде

$$\alpha_2 = \frac{\alpha_{m,2}K\beta_{2,1}x_2}{1 + (K\beta_{2,1} - 1)\,x_2} \qquad \text{(XIX, 35a)}$$

Отсюда следует, что для любых значений K при $x_2 \to 0$

$$\alpha_2 \to \alpha_{m,1}Kx_2 = \alpha_{m,2}K\beta_{2,1}x_2 \qquad \text{(XIX, 36)}$$

где, как и в уравнении (XIX, 27), значение K может зависеть от значения x_2 вследствие неоднородности поверхности (наиболее

сильно она сказывается именно при малых значениях x_2) и вследствие отклонений объемного и поверхностного растворов от идеальности. При $x_2 = 1$ из уравнения (XIX, 35a) следует, что $\alpha_2 = \alpha_{m,2}$.

Таким образом α_2, поверхностная концентрация компонента 2, с ростом значения x_2 от 0 до 1 изменится от 0 до $\alpha_{m,2}$. Вид изотермы $\alpha_2 = f_2(x_2)$ определяется величиной $K\beta_{2,1}$. При $K\beta_{2,1} \gg 1$ из общего уравнения (XIX, 35a) получается уравнение типа уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра

$$\alpha_2 = \frac{\alpha_{m,2}K\beta_{2,1}x_2}{1 + K\beta_{2,1}x_2} \qquad \text{(XIX, 37)}$$

т. е. уже при не очень больших x_2 величина $\alpha_2 \approx \alpha_{m,2}$, и компонент 1 практически полностью вытесняется с поверхности компонентом 2. Если $K\beta_{2,1} \ll 1$, то, наоборот, компонент 2 образует плотный монослой на поверхности только при значениях x_2, близких к единице. При $K\beta_{2,1} \approx 1$ из уравнения изотермы адсорбции (XIX, 35a) следует, что при небольших значениях x_2 величина $\alpha_2 \approx \alpha_{m,2}K\beta_{2,1}x_2$, а при $x_2 \to 1$ величина $\alpha_2 \approx \alpha_{m,2}$. Как и при выражении изотермы адсорбции в виде зависимости мольной доли поверхностного раствора от мольной доли объемного раствора, т. е. в виде $x_{a,2} = f_1(x_2)$ (см. уравнение (XIX, 26) при $K\beta_{2,1} \approx 1$ на величине и знаке разности $(K\beta_{2,1} - 1)$ сильно сказываются отклонения значений K_v, K_a и K_s от единицы. Изотермы адсорбции $\alpha_2 = f_2(x_2)$, отвечающие всем описанным случаям, представлены на рис. XIX, 9б.

Перейдем теперь к гиббсовской адсорбции Γ_2, т. е. к избытку содержания компонента 2 в поверхностном слое по сравнению с содержанием его в равной порции объемного раствора. Для определения величины Γ_2 можно сравнивать содержание компонента 2 в таких порциях поверхностного и объемного раствора, которые равны по объему или по массе, или равны по суммарному количеству (числу молей) обоих компонентов. Примем последний способ сравнения и обозначим через $\Gamma_2^{(n)}$ соответствующий избыток компонента 2 в поверхностном растворе. По этому определению для единицы поверхности

$$\Gamma_2^{(n)} = \alpha_2 - (\alpha_1 + \alpha_2)\,x_2 \qquad \text{(XIX, 38)}$$

где α_2 — число молей компонента 2 в порции поверхностного раствора (для $s = 1$); $\alpha_1 + \alpha_2$ — общее число молей в этой порции, а следовательно, и в сравниваемой порции объемного раствора; $(\alpha_1 + \alpha_2)x_2$ — число молей компонента 2 в сравниваемой порции объемного раствора.

Подставив в это уравнение выражение для α_1 из формулы (XIX, 33) и выражение для α_2 (XIX, 35) или (XIX, 35a), получим уравнение изотермы гиббсовской адсорбции $\Gamma_2^{(n)} = f_3(x_2)$ в следующем виде:

$$\Gamma_2^{(n)} = \frac{\alpha_{m,1}(K - 1)\,x_2(1 - x_2)}{1 + (K\beta_{2,1} - 1)\,x_2} \qquad \text{(XIX, 39)}$$

или

$$\Gamma_2^{(n)} = \frac{\alpha_{m,2}\beta_{2,1}(K - 1)\,x_2(1 - x_2)}{1 + (K\beta_{2,1} - 1)\,x_2} \qquad \text{(XIX, 39a)}$$

Для любых значений K при $x_2=0$ и при $x_2=1$ величина $\Gamma_2^{(n)}=0$. При $K=1$ и при любых значениях x_2 гиббсовская адсорбция $\Gamma_2^{(n)}=0$. При $K\gg 1$ изотерма $\Gamma_2^{(n)}=f_3(x_2)$ вначале круто поднимается, затем проходит максимум и падает до нуля практически линейно, так как уравнение (XIX, 39а) в области больших значений x_2 при $K\gg 1$ переходит в уравнение

$$\Gamma_2^{(n)} \approx \alpha_{m,2}(1-x_2) \qquad \text{(XIX, 40)}$$

При $K\approx 1$ форма изотермы определяется величиной и знаком разности $(K-1)$, т. е. отклонениями поверхности от однородности, а объемного и поверхностного растворов от идеальности. Если величина $(K-1)$ меняет знак, то величина гиббсовской адсорбции также меняет знак, проходя через нуль в адсорбционной азеотропной точке. Все эти случаи для изотермы адсорбции $\Gamma_2^{(n)}=f_3(x_2)$ представлены на рис. XIX, 9*в*.

Таким образом, изотермы адсорбции из бинарных растворов могут быть выражены тремя эквивалентными уравнениями [(XIX, 26), (XIX, 35а) и (XIX, 39а)] в зависимости от способа выражения адсорбции. Во все три уравнения изотерм адсорбции из растворов [(XIX, 26), (XIX, 35а) и (XIX, 39а)] входит важнейшая величина $K=\frac{K_v}{K_a}K_s$, определяющая вид изотермы, наличие одного или нескольких экстремумов, положения этих экстремумов и азеотропных точек и т. д. Из уравнений, определяющих величину K, видно, что адсорбция из растворов данного компонента определяется не полной величиной потенциальной энергии системы изолированная молекула адсорбата+адсорбент (как при адсорбции газа при малом давлении), а разностью потенциальных энергий молекулы данного компонента по отношению к адсорбенту и по отношению к объемному и поверхностному растворам. Поэтому дифференциальная теплота адсорбции данного компонента из растворов обычно в несколько раз меньше дифференциальной теплоты его адсорбции на том же адсорбенте из газовой фазы.

Положение экстремума гиббсовской адсорбции $\Gamma_2^{(n)}$ можно найти из условия экстремума функции (XIX, 39). Считая величины K и $\beta_{2,1}$ в этом уравнении не зависящими от мольной доли x_2, получаем в результате дифференцирования

$$\frac{\partial\Gamma_2^{(n)}}{\partial x_2}=\alpha_{m,1}(K-1)\frac{1-2x_2+x_2^2-K\beta_{2,1}x_2^2}{\left[1+(K\beta_{2,1}-1)x_2\right]^2}=\alpha_{m,1}(K-1)\frac{(1-x_2)^2-K\beta_{2,1}x_2^2}{\left[1+(K\beta_{2,1}-1)x_2\right]^2}$$

Поэтому из условия экстремума $\frac{\partial\Gamma_2^{(n)}}{\partial x_2}=0$ следует, что

$$(1-x_{2,э})^2-K\beta_{2,1}x_{2,э}^2=0$$

Отсюда мольная доля, соответствующая экстремуму

$$x_{2,э}=\frac{1}{1+(K\beta_{2,1})^{1/2}} \qquad \text{(XIX, 41)}$$

а для сильно адсорбирующихся веществ ($K\beta_{2,1}\gg 1$) мольная доля, соответствующая максимуму изотермы адсорбции $\Gamma_2^{(n)}=f_3(x_2)$:

$$x_{2,\text{макс}}\approx\frac{1}{(K\beta_{2,1})^{1/2}}=\left(\frac{\omega_{m,1}}{K\omega_{m,2}}\right)^{1/2} \qquad \text{(XIX, 41а)}$$

Таким образом, с увеличением значения K, т. е. с увеличением энергии адсорбции и с ростом значения $\omega_{m,2}$, т. е. с ростом размеров адсорбирующихся преимущественно молекул компонента 2, максимум изотермы гиббсовской адсорбции смещается в сторону меньших концентраций, т. е. изотерма поднимается круче.

Экспериментально величину гиббсовской адсорбции определяют, измеряя обычно изменение концентрации, которое происходит в объемном растворе в результате адсорбции. Если общее число молей взятого для опыта раствора равно n, а мольная доля второго компонента до адсорбции составляет $x_{2,0}$ и при равновесии с адсорбентом x_2, то

$$\Gamma_2^{(n)}=\frac{n(x_{2,0}-x_2)}{ms} \qquad \text{(XIX, 42)}$$

(m — масса адсорбента, s — его удельная поверхность). Действительно, в порции раствора, содержащей n молей и находящейся в равновесии с адсорбентом, было бы nx_2 молей компонента 2, если бы концентрация объемного раствора не изменялась вплоть до поверхности раздела. Избыток числа молей этого компонента, выражаемый формулой (XIX, 42), очевидно находится в поверхностном слое (в расчете на единицу поверхности).

§ 5. Влияние на адсорбцию из растворов химической природы поверхности, размеров пор адсорбента и свойств раствора

На величину адсорбции из растворов влияют свойства адсорбента (химическая природа поверхности, размер пор), свойства раствора и составляющих его компонентов. Влияние природы поверхности адсорбента на адсорбцию иллюстрирует рис. XIX, 10. На нем представлены экспериментальные изотермы гиббсовской адсорбции бензола из растворов с *н*-гексаном на ряде крупнопористых и непористых адсорбентов. Наиболее сильная адсорбция бензола происходит на гидроксилированной поверхности кремнезема (кривая *1* на рис. XIX, 10), так как в этом случае между молекулами бензола и гидроксильными группами кремнезема имеется дополнительное (к дисперсионному) специфическое взаимодействие

(см. стр. 471). На дегидроксилированной поверхности кремнезема это специфическое взаимодействие уже не проявляется, в результате чего адсорбция бензола сильно уменьшается (кривая *2*) и приближается к таковой на неполярной поверхности графитированной сажи (кривая *3*).

В этом последнем случае адсорбция бензола из растворов с *н*-гексаном с увеличением содержания бензола в объемном растворе из положительной становится отрицательной, проходя адсорбционно-азеотропную точку. Это объясняется тем, что при относительно (по сравнению с *н*-гексаном) слабом взаимодействии молекул бензола с адсорбентом сильно сказываются отклонения объемного раствора от идеальности. При больших значениях $x_{C_6H_6}$ соотношение коэффициентов $\frac{K_v}{K_a}$ и K_s таково, что на поверхность выталкиваются преимущественно молекулы *н*-гексана (адсорбция бензола становится отрицательной вследствие сильного взаимодействия молекул бензола между собой в концентрированном по отношению к бензолу объемном растворе). Поскольку в данном случае объемный раствор является неидеальным, значение константы K_s следует находить, учитывая величину K_v, т. е. по уравнению $K_s \approx \frac{1}{K_v} \cdot \frac{x_1 x_{a,2}}{x_2 x_{a,1}}$ [поверхностный раствор можно приближенно принять за идеальный, т. е. считать, что $K_a \approx 1$, так как при плоской по отношению к поверхности ориентации молекул бензола взаимодействие между ними незначительно (см. стр. 474)]. Найденная таким образом константа K_s имеет следующие значения: для адсорбции на гидроксилированной поверхности кремнезема $K_s \approx 8$, для адсорбции на дегидроксилированной поверхности кремнезема $K_s \approx 2$, и наконец, для адсорбции на поверхности графитированной сажи $K_s \approx 1{,}8$. Эти значения K_s остаются практически постоянными в широком интервале значений $x_{aC_6H_6}$. Таким образом, значения K_s уменьшаются при переходе от адсорбции бензола на гидроксилированной поверхности к адсорбции его на поверхности, не имеющей функциональных групп.

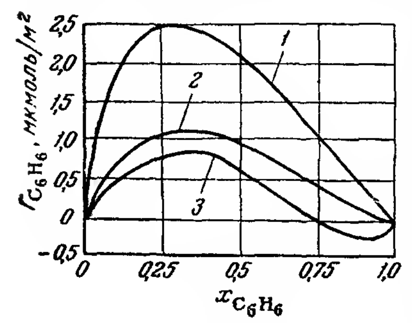


Рис. XIX, 10. Изотермы гиббсовской адсорбции $\Gamma_{C_6H_6}$ бензола из растворов с *н*-гексаном:

1 — на крупнопористом силикагеле с гидроксилированной поверхностью; *2* — на том же силикагеле с сильно дегидроксилированной поверхностью; *3* — на графитированной саже.

На рис. XIX, 11 представлены изотермы адсорбции нафталина, бензола, толуола, циклогексена, гептена-1, циклогексана и метилциклогексана на гидроксилированной поверхности кремнезема (крупнопористого силикагеля) из их бинарных растворов в предельном углеводороде. Из рисунка видно, что в ряду молекул углеводородов, обладающих π-электронными связями (ароматических и непредельных), адсорбция уменьшается при переходе от нафталина (пример многоядерного ароматического углеводорода) к одноядерному бензолу, при введении алифатического заместителя (толуол) и далее при переходе к олефинам. Наконец, адсорбция цикланов (молекулы которых не имеют π-электронных

связей) становится, во-первых, очень малой и, во-вторых, меняет знак, проходя адсорбционно-азеотропные точки.

На гидроксилированной поверхности кремнезема особенно сильно адсорбируются из растворов в слабо адсорбирующихся растворителях те молекулы, которые могут образовывать с гидроксильными группами поверхности водородные связи (фенолы, спирты, вода, амины).

Адсорбция органических веществ из водных растворов и из растворов в сильно

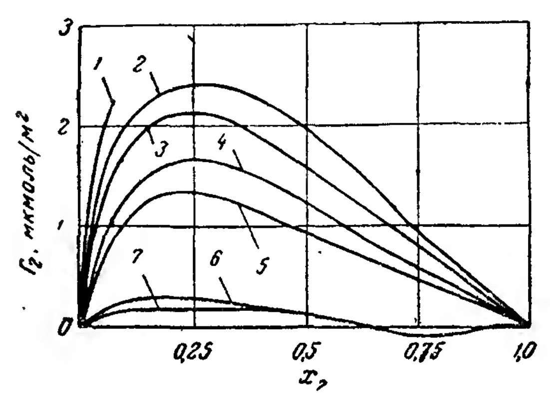


Рис. XIX, 11. Изотермы адсорбции на крупнопористом силикагеле с гидроксилированной поверхностью из растворов в предельном углеводороде:

1 — нафталина; *2* — бензола; *3* — толуола; *4* — циклогексена; *5* — гептена-1; *6* — циклогексана; *7* — метилциклогексана.

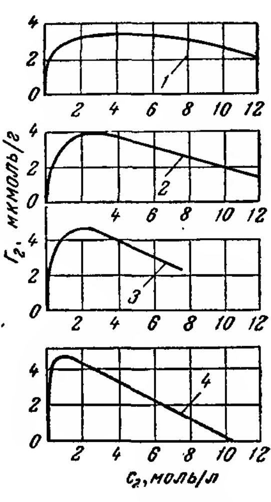


Рис. XIX, 12. Изотермы адсорбции жирных кислот из водных растворов крупнопористым активированным углем:

1 — муравьиной; *2* — уксусной; *3* — пропионовой; *4* — масляной.

полярных растворителях (таких, как метанол) на поверхностях полярных адсорбентов незначительна и, наоборот, она очень велика на поверхностях неполярных или слабо полярных адсорбентов, таких, как активные угли.

На рис. XIX, 12 представлены изотермы адсорбции активированным углем ряда жирных кислот из водных растворов. Из рисунка видно, что по мере увеличения числа атомов углерода в молекулах жирных кислот максимум гиббсовской адсорбции смещается в сторону меньших концентраций [в соответствии с уравнением (XIX, 41а)].

При уменьшении размеров пор адсорбция преимущественно адсорбирующихся из растворов молекул обычно увеличивается, но лишь до тех пор, пока молекулы компонентов раствора могут легко проникать в отверстия пор. Поэтому мелкопористые адсорбенты обычно обладают большим избирательным действием, влияние химической природы поверхности адсорбента усиливается.

Если же размеры пор сказываются меньшими размеров молекул одного из компонентов, то его адсорбция становится отрицательной даже в порах таких адсорбентов, химическая природа которых благоприятствует преимущественной адсорбции этого компонента. Это можно видеть на примере адсорбции компонентов из растворов бензол — *н*-гексан пористыми кристаллами цеолитов. Из рис. XIX, 1 видно, что в отверстия каналов пористых кристаллов цеолитов типа X свободно проникают как молекулы *н*-гексана, так и молекулы бензола (соответствующие изотермы адсорбции паров этих индивидуальных веществ представлены на рис. XIX, 2). Так как на поверхности каналов цеолита имеются катионы, то молекулы бензола, вследствие специфического взаимодействия их

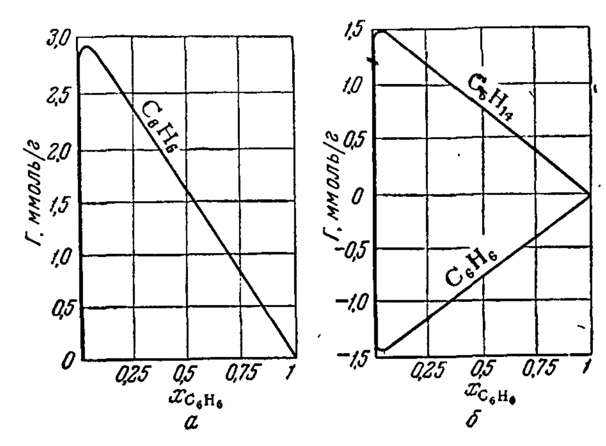


Рис. XIX, 13. Изотермы гиббсовской адсорбции из растворов бензол—*н*-гексан:

а — положительная адсорбция бензола цеолитом типа X; *б* — отрицательная адсорбция бензола и положительная адсорбция *н*-гексана цеолитом типа 5А.

π-электронных связей с катионами должны адсорбироваться сильнее молекул *н*-гексана, не обладающих π-электронными связями. Следовательно, преимущественно из раствора будет адсорбироваться бензол. Действительно, из рис. XIX, 13,*а* видно, что из растворов бензол — *н*-гексан цеолит типа X (фожазит) положительно и очень сильно адсорбирует бензол.

В том случае, когда размеры пор каналов цеолита меньше размера молекул бензола, последний не сможет проникнуть в эти каналы, несмотря на благоприятную для адсорбции бензола химическую природу поверхности каналов.

Из рис. XIX, 13,*б* видно, что из растворов бензол—*н*-гексан тонкопористый цеолит типа 5А (см. рис. XIX,1) положительно адсорбирует не бензол, а *н*-гексан, вытянутые молекулы которого еще могут проникать в отверстия каналов этого цеолита. В этом случае адсорбция бензола становится отрицательной по чисто геометрическим причинам.

Приведенный пример показывает, что для адсорбционного разделения смесей, наряду с химическим фактором, выгодно использовать и геометрический— молекулярно-ситовое действие тонкопористых адсорбентов, особенно пористых кристаллов цеолитов. Для глубокой осушки в соответствии с этим применяются наиболее тонкопористые цеолиты (типа 4А), в отверстия которых легко входят лишь молекулы наименьших размеров, в частности молекулы воды.

При адсорбции из растворов полимеров сказывается молекулярный вес макромолекул и возможная их конфигурация в адсорбционном слое. Здесь так же имеет большое значение химия поверхности адсорбента, ее геометрическая структура, наличие активных функциональных групп в адсорбирующихся макромолекулах, природа растворителя, концентрация и температура. При благоприятных условиях макромолекулы располагаются на поверхности твердых тел, образуя плотный слой, толщина которого соответствует толщине макромолекул. Адсорбция макромолекул на поверхностях твердых тел—наполнителей, пигментов, армирующих волокон и т. п. имеет большое значение при образовании полимерных материалов и наполненных пластических масс.

§ 6. Влияние на адсорбцию из растворов температуры и растворимости

Изменение температуры может влиять на адсорбцию из растворов непосредственно, если компоненты раствора неограниченно взаимно растворимы, или в связи с характером и изменением растворимости, если они ограниченно взаимно растворимы. На рис. XIX, 14 показаны различные случаи влияния температуры на адсорбцию из растворов сильно адсорбирующегося компонента.

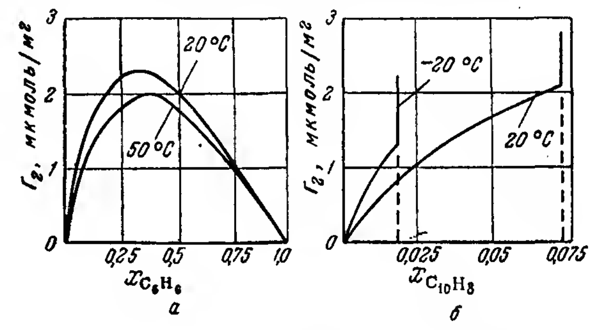


Рис. XIX, 14. Влияние температуры на адсорбцию из бинарных растворов:

а — адсорбция бензола из растворов с *н*-гексаном (полная взаимная растворимость); *б* — адсорбция нафталина из растворов с *н*-гептаном (кристаллизация нафталина).

На рис. XIX, 14,*а* представлены изотермы адсорбции бензола из растворов в *н*-гексане $Г_{C_6H_6} = f(x_{C_6H_6})$ на гидроксилированной поверхности кремнезема. В этом случае неограниченной растворимости адсорбция из растворов, как и адсорбция газов (см. рис. XVI, 5), уменьшается с ростом температуры. Это нормальный случай противоположного влияния на концентрацию адсорбированного вещества адсорбционного поля поверхности и увеличения с температурой кинетической энергии молекул.

На рис. XIX, 14,*б* представлены изотермы адсорбции нафталина из растворов в *н*-гептане на такой же гидроксилированной поверхности кремнезема при разных температурах. В этом случае нафталин ограниченно растворим в *н*-гептане и кристаллизуется, когда образуется насыщенный раствор. Растворимость растет с

повышением температуры, поэтому при более высоких температурах могут быть достигнуты много более высокие концентрации равновесного раствора, что увеличивает адсорбцию нафталина.

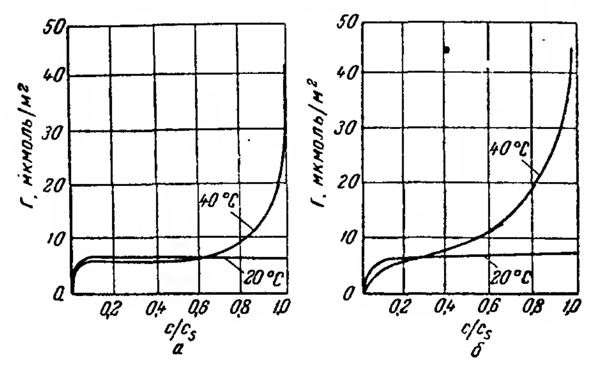


Рис. XIX, 15. Изотермы адсорбции фенола из растворов в *н*-гептане при разных температурах (выше и ниже температуры кристаллизации фенола):

а — на непористом сульфате бария; *б* — на крупнопористом силикагеле.

При одинаковых же концентрациях адсорбция нафталина, как и в предыдущем случае адсорбция бензола, с ростом температуры нормально уменьшается.

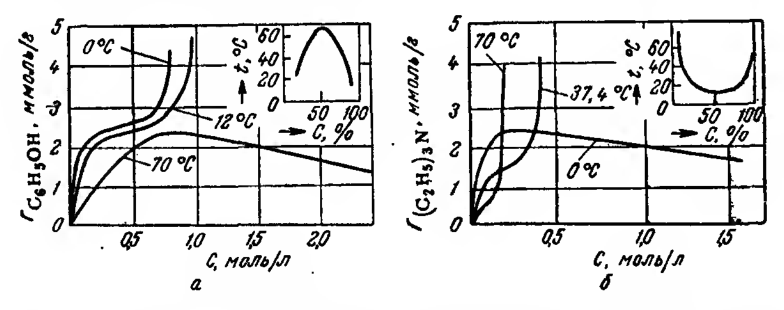


Рис. XIX, 16. Влияние температуры на адсорбцию из расслаивающихся водных растворов:

а — фенола (верхняя критическая температура); *б* — триэтиламина (нижняя критическая температура).

На рис. XIX, 15 представлены изотермы адсорбции фенола из растворов в *н*-гептане на непористом сильно адсорбирующем фенол адсорбенте (сульфате бария) и на крупнопористом силикагеле при температурах 20 и 40° C (ниже и выше температуры кристаллизации фенола) *. Так как при более высокой температуре при

* Абсолютные значения концентрации фенола здесь невелики, поэтому гиббсовская адсорбция (избыток) Г близка к полной величине адсорбции *α*.

насыщении раствора происходит объемное расслаивание раствора на две жидкости, то при этом термодинамические условия адсорбции из растворов напоминают условия адсорбции паров (когда при насыщении происходит объемное расслаивание на жидкость и пар), т. е. возможна полимолекулярная адсорбция из растворов, а в случае крупнопористых адсорбентов — еще и капиллярное расслаивание раствора в порах, аналогичное капиллярной конденсации пара. Изотермы адсорбции сильно адсорбирующегося компонента становятся в этих случаях S-образными.

Как известно, растворимость в расслаивающихся на две жидкости растворах с ростом температуры может как увеличиваться, так и уменьшаться. Это приводит к противоположному влиянию увеличения температуры на адсорбцию из таких растворов при концентрациях, близких к концентрации расслаивания. На рис. XIX, 16 представлены изотермы адсорбции крупнопористым активированным углем из водных растворов при разных температурах фенола (система с верхней критической точкой) и триэтиламина (система с нижней критической точкой *). В области неограниченной взаимной растворимости (для фенола — выше критической точки, а для триэтиламина — ниже критической точки) изотермы гиббсовской адсорбции имеют обычный вид кривых с максимумами. В области ограниченной взаимной растворимости, когда система расслаивается на две жидкости, изотермы становятся S-образными вследствие полимолекулярной адсорбции и капиллярного расслаивания. Адсорбция фенола с повышением температуры нормально уменьшается. Адсорбция же триэтиламина при небольших концентрациях с повышением температуры уменьшается, но затем в области концентраций, близких к концентрации объемного расслаивания, адсорбция с ростом температуры увеличивается вследствие уменьшения растворимости, благоприятствующего полимолекулярной адсорбции и капиллярному расслаиванию.

* В правом верхнем углу рис. XIX, 16*а* и XIX, 16*б* схематически показаны диаграммы взаимной растворимости соответственно фенола и триэтиламина в воде.

ДОПОЛНЕНИЕ

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

§ 1. Введение

В главах этой книги, посвященных растворам и адсорбции, показано, что растворимость газов в жидкостях и адсорбция газов на поверхности твердых тел определяются, помимо температуры и концентрации газа, химической природой газа и химической природой растворяющей жидкости или адсорбента. Различия в геометрической и электронной структуре молекул газа приводят к разной растворимости (или разной адсорбируемости) этих газов. Последнее обстоятельство обусловливает то, что при равновесии средние продолжительности жизни разных молекул в газовой фазе и в смежном с нею растворе (или на поверхности твердого тела) при заданной температуре и заданных концентрациях этих молекул в газовой фазе неодинаковы.

Это различие проявляется при медленном движении газа вдоль поверхности неподвижной жидкости или твердого тела. Молекулы компонента газовой смеси, менее растворимого в данной неподвижной жидкости или хуже адсорбирующегося на поверхности данного твердого тела, при этом будут находиться в растворе или на поверхности твердого тела меньшее время, чем молекулы более растворимого или лучше адсорбирующегося компонента. Вследствие этого при движении газовой смеси, например, через капилляр, стенки которого по-разному адсорбируют компоненты газовой смеси (или покрыты жидкостью, по-разному растворяющей эти компоненты), из капилляра выйдут раньше те компоненты смеси, которые хуже адсорбируются на стенках (или менее растворимые в нанесенной на стенки неподвижной жидкости), а лучше адсорбирующиеся (или более растворимые) компоненты выйдут позже. На этом основано *газохроматографическое разделение* компонентов сложных смесей. *Газовая хроматография* является одним из видов *хроматографии,* представляющей собой физико-химическое разделение компонентов подвижной фазы (газа, раствора) при ее движении вдоль другой неподвижной фазы (жидкости или твердого тела). Этот метод был впервые открыт М. С. Цветом (Варшава) в 1903 г. на примере разделения жидких растворов окрашенных

органических компонентов при их прохождении через трубку (*колонку*), заполненную твердым адсорбентом. Вследствие разной адсорбции различно окрашенных компонентов раствора в трубке можно было обнаружить по-разному окрашенные зоны. Поэтому Цвет назвал этот новый вид анализа *хроматографическим разделением,* колонку с твердым адсорбентом — *хроматографической колонкой,* а само распределение в колонке по-разному окрашенных компонентов — *хроматограммой.* Очевидно, что физико-химические основы такого разделения остаются теми же и при прохождении через колонку с адсорбентом смесей неокрашенных веществ. В настоящее время хроматографически разделяют не только растворенные вещества (неокрашенные и окрашенные), но пары и газы. Поэтому термины хроматография, хроматографическая колонка и хроматограмма имеют более широкое значение.

Применяя длинные тонкие капилляры, в особенности капилляры с пористыми стенками, или заполняя более широкие трубки зернами пористого адсорбента, можно создать большую поверхность раздела газ — твердое тело, т. е. при медленном протекании газа осуществить многократно повторяющиеся процессы адсорбции и десорбции молекул компонентов газовой смеси. Это позволяет (даже при весьма малых различиях в средних продолжительностях жизни на поверхности твердого тела молекул разных компонентов газовой смеси) получить разные *времена выхода* компонентов из колонки или так называемые разные *времена удерживания* компонентов колонкой. Нанеся на стенки капилляра или в очень крупные поры зерен твердого носителя, заполняющего колонку, неподвижную жидкость, можно вместо различий в адсорбции использовать различия в растворимости отдельных компонентов газовой смеси. В первом случае имеет место *газо-адсорбционная хроматография,* во втором — *газо-жидкостная* или *распределительная хроматография* *. Во втором случае, очевидно, имеют место процессы адсорбции компонента газовой смеси на поверхности неподвижной жидкости, растворения его в жидкости и адсорбции на поверхности твердого носителя этой неподвижной жидкости.

Хроматографическое разделение можно осуществлять разными способами. Первый способ заключается в том, что в колонку вводят газовую смесь с постоянной концентрацией компонентов. В этом случае у выхода из колонки появится сначала наименее адсорбирующийся или наименее растворимый компонент (например, воздух при аналогичной работе противогаза), затем смесь этого

* Термин «распределительная» по существу относится и к адсорбционной хроматографии, поэтому мы не будем употреблять его применительно только к газо-жидкостной хроматографии, а будем пользоваться более конкретными терминами «газо-адсорбционная» и «газо-жидкостная» хроматография.

компонента с лучше адсорбирующимся компонентом, затем смесь этих двух компонентов с еще сильнее адсорбирующимися и т. д. вплоть до исходной смеси. Фиксируя появление и определяя концентрации выходящих компонентов, можно осуществить анализ смеси. Этот метод хроматографического разделения называется *фронтальным анализом*; существенный недостаток его состоит в том, что в чистом виде можно получить только один компонент.

Второй способ заключается в том, что через колонку пропускают непрерывный поток практически неадсорбирующегося (или нерастворяющегося в неподвижной жидкости) газа и в этот газ-носитель у входа в колонку вводят небольшую порцию анализируемой смеси. В этом случае у выхода из колонки в токе газа-носителя сначала появится наименее адсорбирующийся (или наименее растворимый) компонент этой смеси, далее чистый газ-носитель, затем сильнее адсорбирующийся компонент, снова газ-носитель и т. д. Таким образом, зоны выхода компонентов на хроматограмме оказываются отделенными газом-носителем. Этот метод хроматографического разделения называют *проявительным, промывным* или *элюционным анализом.*

В проявительном анализе для промывания колонки после введения пробы применяется газ-носитель, который практически совсем не адсорбируется или обычно адсорбируется слабее компонентов введенной пробы. Можно, наоборот, для промывания колонки после введения пробы применить поток вещества, которое адсорбируется сильнее всех компонентов пробы. Это вещество, очевидно, будет вытеснять из колонки компоненты введенной пробы. У выхода из колонки появится сначала наименее адсорбируемый компонент, затем его смесь со следующим по адсорбируемости компонентом, затем этот следующий компонент и т. п. вплоть до появления чистого вытеснителя. Этот третий метод разделения называется *вытеснительным анализом.* Он уступает проявительному методу в том отношении, что при проявительном анализе выходящие из колонки компоненты пробы, как правило, разделены зонами чистого газа-носителя.

Мы ограничимся в дальнейшем рассмотрением только проявительных хроматограмм, поскольку именно они получили наиболее широкое распространение и важнейшие применения для анализа сложных смесей и автоматического регулирования технологических процессов, а также во многих случаях физико-химического исследования.

Большим преимуществом газовой хроматографии является быстрота разделения, которая определяется в основном лишь временем прохождения компонентов газовой смеси через колонку.

Кроме таких аналитических применений и разделения компонентов смесей на основе различной их адсорбции или различной растворимости, газовая хроматография, очевидно, может быть применена и для решения обратной задачи, т. е. для быстрого определения адсорбции и теплоты адсорбции, величины поверхности твердого тела и ее химических свойств или для определения термодинамических свойств раствора в неподвижной жидкости и связанных с этими свойствами физико-химических величин (констант равновесия, изотерм распределения, коэффициентов активности, тепловых эффектов и т. п.).

Следует подчеркнуть, что поскольку основными физико-химическими процессами в газовой хроматографии являются процессы адсорбции и десорбции (или растворения и испарения), слишком сильно адсорбирующие адсорбенты (или слишком хорошо растворяющие жидкости) оказываются непригодными, поскольку они значительно задерживают процессы десорбции. Необходимо, чтобы процессы десорбции происходили достаточно быстро, иначе соответствующий компонент не успеет пройти колонку за удобное для анализа время. В этом отношении задача газо-хроматографической колонки отличается от задачи противогаза (в противогазе необходимо как можно прочнее удержать компонент, отравляющий воздух, т. е. резко увеличить энергию его адсорбции, замедлить его десорбцию).

Уменьшить время десорбции в газо-адсорбционной хроматографии можно, применяя наиболее геометрически однородные поверхности, нанося на поверхности твердых тел слабее адсорбирующие однородные модифицирующие монослои и проводя процесс при более высоких температурах. Газо-адсорбционная хроматография применяется главным образом для разделения легколетучих (плохо растворяющихся) компонентов, а также для работы при высоких температурах.

Поверхность жидкости является идеально-однородной. Кроме того, химическую природу жидкости, применяемой в колонке в качестве неподвижной фазы, легко изменять в желаемом направлении в соответствии с природой разделяемых компонентов смеси, заменяя неполярные жидкости на жидкости, молекулы которых содержат благоприятствующие разделению функциональные группы. Поэтому получила большое распространение разработанная Мартином газо-жидкостная хроматография.

Однако газо-жидкостная хроматография обладает и своими недостатками, связанными главным образом с летучестью разделяющих жидкостей при высоких температурах. Поэтому в настоящее время большое значение придается улучшению геометрической и химической однородности нелетучих твердых тел, что позволяет применять газо-адсорбционную хроматографию для разделения не только легких газов и паров низкокипящих жидкостей, но и для разделения более высококипящих веществ, слишком сильно адсорбирующихся на неоднородных поверхностях.

33 Зак. 1505

§ 2. Устройство газового хроматографа и получение хроматограммы. Качественный и количественный анализ

Газо-хроматографическое разделение смесей и получение хроматограмм производятся с помощью специальных газовых хроматографов. Схема газового хроматографа показана на рис. 1. Газ-носитель из баллона *1* через вентиль *2* проходит фильтры *3* для очистки от примесей и осушки и через специальное приспособление для ввода пробы — дозатор *5* поступает в колонку *6*. Давление газа регистрируется манометром *4*. После выхода из колонки

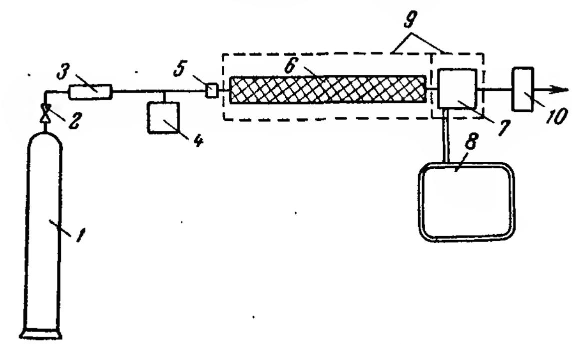


Рис. 1. Схема хроматографа:

1 — газовый баллон; *2* — вентиль тонкой регулировки; *3* — фильтры и осушители; *4* — манометр; *5* — дозатор; *6* — колонка; *7* — детектор; *8* — самописец; *9* — термостаты; *10* — измеритель скорости потока.

газ проходит детектор *7*, который фиксирует появление в газе-носителе примеси анализируемого вещества; сигнал детектора усиливается и подается на самописец *8*. Колонка и детектор заключены в термостаты *9*. Скорость газа измеряется после выхода из детектора соответствующим измерительным прибором (например, реометром) *10*.

Выходящие из колонки вместе с газом-носителем компоненты газовой смеси или обнаруживаются непосредственно после того, как из газовой смеси удален газ-носитель, например двуокись углерода при ее растворении в растворе щелочи, над которым собираются нерастворяющиеся компоненты газовой смеси (методы Янака и Вяхирева), или же определяются по изменению какого-либо физического свойства газа, например его теплопроводности.

В некоторых случаях используется *интегральный метод детектирования*, когда детектор регистрирует суммарное воздействие или свойство всех выходящих компонентов (например, их общий объем).

Более чувствительным является *дифференциальный метод*, когда сравнивается некоторое свойство (обычно физическое) потока газа, выходящего из колонки, с таким же свойством потока

чистого газа-носителя. Для этой цели применяют дифференциальный детектор. Такой детектор, регистрирующий изменение теплопроводности газа, называется *катарометром*. Он состоит из двух камер с нагретыми металлическими нитями; через одну из этих камер (сравнительную) протекает чистый газ-носитель, а через другую (измерительную) — газ, выходящий из колонки. Нагреваемые нити включены в мост Уитстона. Если первоначально через сравнительную и измерительную камеры пропускать чистый газ-носитель и при этом сбалансировать мост, а затем через измерительную камеру пропускать газ-носитель, содержащий определяемый компонент с иной теплопроводностью, то баланс моста нарушится и возникнет разность потенциалов. Эту разность потенциалов усиливают и записывают на ленте самописца (*8*, на рис. 1). Более чувствительными дифференциальными детекторами являются ионизационные, измеряющие ток, проходящий через ионизированный газ между двумя электродами, к которым приложено постоянное напряжение. Ионизация выходящего из колонки газа производится либо в водородном пламени, либо посредством облучения β-лучами *.

Последовательность сигналов детектора, записанная на ленте или зафиксированная иным способом при прохождении анализируемой смеси веществ через хроматографическую колонку, образует хроматограмму. При интегральном детектировании, когда детектор фиксирует общее количество вышедших из колонки компонентов, хроматограмма представляет ряд ступеней, при дифференциальном детектировании — ряд полос или пиков. При данном режиме работы колонки время выхода пика является однозначной характеристикой выходящего компонента. Предварительная калибровка, которая состоит в определении времен выхода, называемых временами удерживания, известных веществ для данной колонки при данном режиме работы, позволяет идентифицировать компоненты анализируемой смеси по времени их выхода из колонки.

Кроме такого качественного анализа, хроматограммы позволяют производить и количественный анализ. В этом случае предварительная калибровка состоит в определении зависимости между известным количеством введенного в колонку вещества и площадью соответствующего пика на хроматограмме (обычно это линейная зависимость). В случае достаточно симметричных пиков можно вместо площадей использовать высоты пиков.

На рис. 2 приведен пример хроматограммы смеси при интегральном детектировании, а на рис. 3 — при дифференциальном детектировании.

* В этом случае в качестве газа-носителя применяется аргон, атомы которого легко возбуждаются β-лучами и в этом состоянии ионизируют молекулы выходящих из колонки органических компонентов.

Важной разновидностью хроматографической колонки является *капиллярная колонка,* представляющая собой длинный капилляр, свернутый в спираль. При газо-жидкостной хроматографии неподвижная жидкая фаза наносится непосредственно на стенки

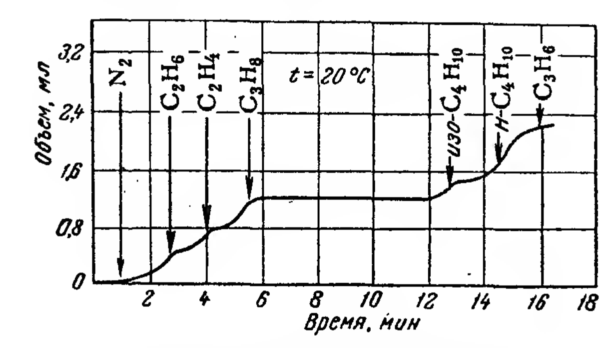


Рис. 2. Интегральная хроматограмма разделения углеводородов методом Янака на цеолите. Температура колонки 20° С.

капилляра. Колонка, наполненная зернистым носителем, является по существу системой связанных между собой капилляров разных диаметров, разной длины и формы, образованных каналами между

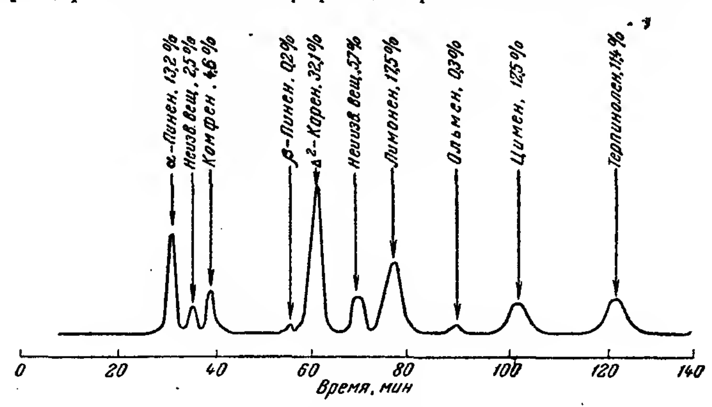


Рис. 3. Дифференциальная хроматограмма смеси терпенов. Неподвижная жидкость — трикрезилфосфат, температура колонки 100° С.

зернами носителя и между этими зернами и стенками трубки. Очевидно, что выход компонента из такого набора параллельных, не строго одинаковых капилляров будет происходить через несколько различающиеся промежутки времени, что приведет к некоторому расширению хроматографической полосы. Применив вместо на-

полненной колонки один длинный капилляр, можно избавиться от недостатков, связанных с неоднородностью набивки колонок (а при газо-жидкостной хроматографии—также и с неоднородностью толщины пленки жидкой фазы в порах носителя), и анализировать весьма малые количества вещества — до 10^{-6} *г* и менее.

Капиллярные колонки применяются и в газо-адсорбционной хроматографии. В этом случае для увеличения адсорбирующей поверхности на стенках капилляра создается пористый слой или наносится другой адсорбент.

В капиллярной хроматографии применяются специальные устройства, позволяющие вводить в колонку только небольшую (от 0,01 до 0,001) часть общего потока газа и обеспечивающие, таким образом, очень малую величину пробы, быстро вводимой в газ-носитель. Детекторы для капиллярной хроматографии должны обладать высокой чувствительностью и малой инерционностью (а следовательно, возможно меньшим объемом камеры) и хорошей стабильностью. Наиболее близки к этим требованиям ионизационные детекторы, которые обычно и используются при работе с капиллярными колонками.

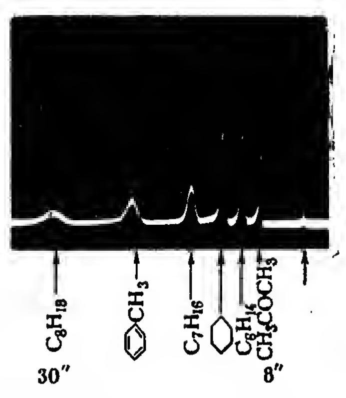


Рис. 4. Осциллографическая запись хроматограммы смеси некоторых углеводородов и ацетона на стеклянной капиллярной колонке.

Несмотря на некоторые трудности работы с капиллярными колонками, они находят широкое применение при решении различных аналитических задач, иногда трудно разрешимых с помощью других способов газовой хроматографии. Это возможно вследствие ряда преимуществ капиллярных колонок перед наполненными. Сюда относится возможность увеличения скорости анализа при сохранении той же эффективности разделения или увеличения эффективности по сравнению с обычной колонкой такой же длины при том же времени анализа; возможность производить анализ с очень малыми пробами, что бывает необходимо, например, в важных биологических исследованиях; возможность работы при давлениях, меньших, чем обычно требующиеся при работе с наполненными колонками; возможность работы при более низких температурах без большого увеличения времени анализа; возможность легкого термостатирования и программирования температуры вследствие компактности спиральной колонки и, наконец, малый расход газа-носителя (это преимущество важно при работе с дорогими газами-носителями, такими, как гелий или неон).

На рис. 4 показана осциллографическая запись хроматограммы быстрого разделения смеси, содержащей углеводороды и ацетон, на капиллярной стеклянной колонке со стенками, модифицированными триметилсилильными группами для снижения адсорбции (см. стр. 475) и покрытыми равномерной пленкой силиконового масла.

С помощью капиллярной хроматографии можно быстро решать особо тонкие и сложные аналитические задачи. Кроме того, применение капилляров в качестве колонок представляет интерес по той причине, что они могут рассматриваться как более простые модели в теории хроматографической колонки, позволяющие получить полезные теоретические и практические выводы при точном контроле экспериментальных условий.

Газовая хроматография в различных вариантах широко применяется для контроля технологических процессов. При автома-

тическом регулировании промышленных процессов проба смеси из аппарата периодически впускается в газовый хроматограф и анализируется, а соответствующие сигналы от детектора усиливаются и воздействуют на управляющие органы аппарата (на регулирование его температуры, расхода вещества и т. п.).

Газовая хроматография применяется также и для препаративных целей — для получения чистых веществ. При этом применяются колонки большого диаметра (несколько сантиметров), довольно большие пробы (до десятков граммов) и автоматическая смена приемников выходящих фракций, управляемая сигналами детектора колонки.

§ 3. Идеальная равновесная хроматография

Через хроматографическую колонку газ протекает с конечной скоростью, следовательно, строго говоря, в ней не успевает установиться термодинамическое равновесие. Поэтому надо принимать во внимание процессы диффузии вдоль потока газа, вокруг зерен адсорбента или носителя, внутрь пор и, наконец, кинетику массообмена с неподвижной фазой, т. е. кинетику адсорбции и десорбции (в адсорбционной газовой хроматографии) или также кинетику растворения в неподвижной жидкости и испарения из нее (в газо-жидкостной хроматографии). Учет этих процессов диффузии и масообмена довольно затруднителен. Однако при благоприятных условиях* реальные процессы в газо-хроматографической колонке приближаются к равновесным. Поэтому в простейшем случае можно допустить, что на каждом участке хроматографической колонки успевает установиться равновесие. Основанную на этом допущении простейшую теорию *равновесной* газовой хроматографии можно рассматривать как отвечающую предельному случаю, близкому к реальным процессам, протекающим в благоприятных условиях.

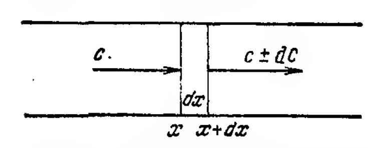


Рис. 5. Изменение концентрации c компонента газовой фазы в поперечном слое газо-хроматографической колонки.

Для исследования работы хроматографической колонки составим уравнение материального баланса для некоторого ее слоя. Рассмотрим слой толщиной dx (рис. 5). Концентрация c данного компонента в газовой фазе является сложной функцией времени t и расстояния x рассматриваемого слоя от входа в колонку. Если объемная скорость газа, проходящего через выделенный слой, составляет w *мл/мин*, то за время dt будет внесено в слой $cwdt$ *моль* компонента и вынесено из слоя $(c+dc)wdt$ *моль*. Накопление компонента (положительное или отрицательное) в слое составляет

$$-w\,dt\,dc = w\,dt\,\mathrm{grad}\,c\,dx$$

где $\mathrm{grad}\,c = -\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t$ — градиент концентрации в слое dx, образовавшийся в нем ко времени t. Это количество вещества в слое dx распределяется между газовой фазой и неподвижной фазой (поверхностью адсорбента или неподвижной жидкостью). Если v — объем газовой фазы, а v_a — объем адсорбционного слоя или неподвижной жидкости в расчете на единицу длины колонки, то количество данного компонента, приходящееся на единицу длины слоя, при постоянной концентрации составляет $vc+v_ac_a$, где c_a — концентрация этого компонента в неподвижном слое. Изменение количества данного компонента в поперечном слое толщиной dx на расстоянии x от входа в колонку за время dt составляет:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t}(vc+v_ac_a)\right]_x dt\,dx$$

По условию материального баланса данного компонента в слое толщиной dx скорость его накопления в этом слое из потока газа (т. е. разность скоростей поступления в слой и ухода из него с потоком газа) и скорость распределения между газом и неподвижной фазой должны быть равны. Поэтому

$$-w\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t dt\,dx = \left[\frac{\partial}{\partial t}(vc+v_ac_a)\right]_x dt\,dx \tag{1}$$

или

$$-w\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t = v\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x + v_a\left(\frac{\partial c_a}{\partial t}\right)_x \tag{1a}$$

Так как детектор измеряет концентрацию данного компонента в газе, то от скорости изменения его концентрации в неподвижной фазе $\left(\frac{\partial c_a}{\partial t}\right)_x$ в уравнении (1a) следует перейти к скорости изменения его концентрации в газовой фазе $\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x$. Это можно сделать с помощью выражения

$$\left(\frac{\partial c_a}{dt}\right)_x = \left(\frac{\partial c_a}{\partial c}\right)_x \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x \tag{2}$$

Производная $\left(\frac{\partial c_a}{\partial c}\right)_x$ представляет зависимость концентрации данного компонента в неподвижной фазе от его концентрации в газе.

В *теории равновесной хроматографии* функция

$$c_a = f(c) \tag{3}$$

* К таким условиям относятся оптимальная скорость потока, одинаковые размер и форма зерен наполнителя и их упаковка, достаточно однородная и крупная пористость адсорбентов или носителей, хорошо доступные, равномерные и тонкие пленки неподвижной жидкости, достаточно высокие температуры.

выражает изотерму адсорбции (см. стр. 416 сл.) или изотерму растворения в неподвижной жидкости (см. стр. 208) и не зависит ни от t, ни от x. Поэтому выражение (2) принимает вид

$$\left(\frac{\partial c_a}{\partial t}\right)_x = \frac{dc_a}{dc}\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x \quad (2a)$$

Подставив это выражение в уравнение (1а), получим:

$$-w\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t = \left(v + v_a\frac{dc_a}{dc}\right)\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x \quad (4)$$

Так как концентрация c в газе есть функция x и t, то полный ее дифференциал

$$dc = \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t dx + \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x dt$$

Деля это выражение на dt при постоянной концентрации c (когда $dc=0$), получаем известное выражение, связывающее частные производные:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = -\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_c \quad (5)$$

В этом выражении

$$\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_c = u_c \quad (6)$$

представляет линейную скорость передвижения концентрации интересующего нас компонента газа в колонке. Вводя

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = -\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t u_c \quad (5a)$$

в уравнение (4) и сокращая $-\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t$, получаем:

$$w = \left(v + v_a\frac{dc_a}{dc}\right)u_c \quad (7)$$

Отсюда получается *основное уравнение теории равновесной газовой хроматографии*

$$u_c = \frac{w}{v + v_a\frac{dc_a}{dc}} \quad (8)$$

Это уравнение связывает линейную скорость u_c перемещения вдоль колонки данной концентрации c компонента в газовой фазе с объемной скоростью w потока газа с величинами v и v_a и изотермой распределения (адсорбции или растворимости) между газом и неподвижной фазой $\left(\text{через } \frac{dc_a}{dc}\right)$.

Из изотермы распределения Генри $c_a=Kc$ (см. стр. 417 и 209) следует

$$\frac{dc_a}{dc} = K \quad (9)$$

Подставив это выражение в уравнение (8), получим:

$$u_c = \frac{w}{v + v_aK} \quad (10)$$

Таким образом, скорость перемещения данной концентрации компонента в газе вдоль колонки зависит от константы изотермы распределения Генри. При постоянной объемной скорости газа

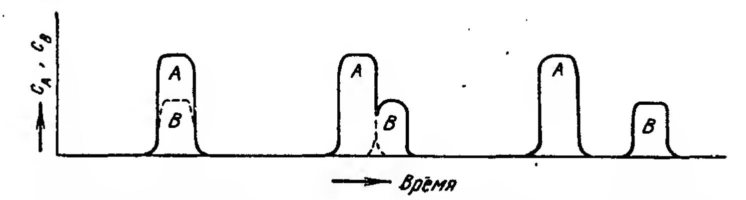


Рис. 6. Схема прохождения полос компонентов A и B через газо-хроматографическую колонку в условиях идеальной равновесной хроматографии.

(осуществляется при достаточно малом перепаде давления газа в колонке) скорость u_c постоянна. Эта скорость тем больше, чем меньше константа Генри K, т. е. чем хуже адсорбируется (или растворяется) данный компонент, и тем меньше, чем он лучше адсорбируется (или растворяется). Поэтому хроматографические полосы разных компонентов перемещаются вдоль колонки с постоянными, но разными скоростями, что и обеспечивает разделение. Поскольку каждая концентрация c в газовой фазе передвигается вдоль колонки с постоянной скоростью u_c, то распределение $c=f(x)$, создавшееся у входа в колонку при впуске пробы, переместится к выходу из колонки без изменения и хроматографическая полоса соответствующего компонента запишется детектором без размывания (рис. 6). Это является характерным для равновесной хроматографии в области справедливости изотермы распределения (адсорбции или растворения) Генри. Этот случай называется *идеальной равновесной хроматографией* или *линейной равновесной хроматографией**.

Если форма изотермы распределения (адсорбции или растворения) отклоняется от закона Генри, то в уравнении (8) производная dc_a/dc не постоянна, величина ее изменяется с изменением

* Слова «идеальный» или «линейный» передают здесь сущность изотермы распределения Генри.

концентрации c. Поэтому скорость u_c перемещения данной концентрации в газовой фазе вдоль колонки также не постоянна.

Очевидно, что в случае изотермы распределения, обращенной вогнутостью к оси концентраций c (или p/p_s), например в случае изотермы адсорбции бензола (рис. 7), описываемой уравнением Лэнгмюра (см. стр. 422), производная dc_a/dc с ростом величины c уменьшается, т. е. при малых концентрациях величина dc_a/dc больше, чем при больших концентрациях. В этом случае из уравнения (8) следует, что скорость перемещения малых концентраций

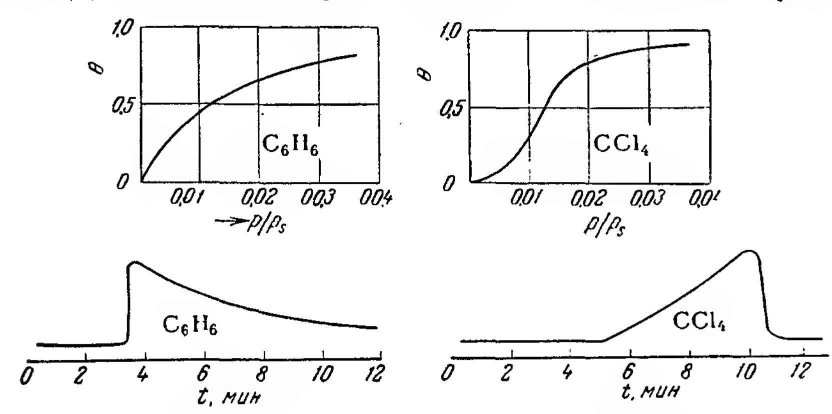


Рис. 7. Изотермы адсорбции C_6H_6 и CCl_4 на однородной поверхности графитированной сажи и соответствующие хроматограммы.

будет меньше, чем скорость перемещения больших концентраций. Это приведет к асимметричному искажению хроматографической полосы: фронт ее обострится, а тыл растянется — образуется длинный «хвост». Наоборот, если изотерма адсорбции выпукла к оси концентраций c, например в случае адсорбции четыреххлористого углерода, когда проявляются сильные взаимодействия адсорбат — адсорбат (см. стр. 430, 451 и 472), производная dc_a/dc с ростом величины c увеличивается (изотерма адсорбции CCl_4 на рис. 7 до перегиба). В этом случае из уравнения (8) следует, что малые концентрации в газовой фазе будут перемещаться быстрее больших концентраций. В результате фронт хроматографической полосы окажется растянутым, а тыл обострится (подробнее об этом см. § 7).

Газ-носитель обычно в условиях хроматографического опыта практически не адсорбируется (или не растворяется). Поэтому для газа-носителя константа Генри $K_0=0$, так что в соответствии с уравнением (10)

$$u_0 = \frac{w}{v} \tag{11}$$

т. е. скорость u_0 перемещения газа-носителя определяется объемной скоростью w газа и свободным объемом в колонке v (обычно концентрации компонентов исследуемой пробы в газовой хроматографии малы, так что процессы адсорбции и десорбции этих компонентов практически не влияют на объемную скорость газа).

Линейные скорости передвижения компонента не измеряются, поэтому удобно пользоваться *относительными скоростями передвижения компонента*:

$$R_F = \frac{u_c}{u_0} = \frac{v}{v + v_a K} = \frac{1}{1 + \frac{v_a}{v} K} = \frac{1}{1 + \sigma K} \tag{12}$$

где $\sigma = v_a/v$ выражает отношение объема неподвижной фазы к объему газа в колонке. Это отношение обычно отличается от единицы гораздо меньше, чем константа Генри K. Так как обычно $K \gg 1$, то и $\sigma K \gg 1$. Очевидно поэтому, что $R_F \ll 1$, причем тем меньше, чем сильнее адсорбция или больше растворимость компонента:

$$R_F \approx \frac{1}{\sigma K} \tag{12a}$$

Таким образом, относительная скорость перемещения обратно пропорциональна константе Генри и отношению объемов неподвижной и подвижной фазы в колонке. Отношение относительных скоростей перемещения двух компонентов 1 и 2 приблизительно обратно отношению констант Генри для этих компонентов:

$$R_{F,2}/R_{F,1} \approx K_1/K_2 \tag{13}$$

Так как для разных по геометрической или электронной структуре молекул значения констант Генри, по крайней мере при подходящей температуре, обязательно различаются (поскольку они связаны с энергией молекулярного взаимодействия, разной для разных молекул, см. стр. 460 сл.), то теория равновесной хроматографии в области изотермы распределения Генри приводит к выводу об обязательном газо-хроматографическом разделении любых компонентов. В действительности этому мешают, во-первых, как мы уже видели, отклонения изотермы распределения (адсорбции, растворения) от изотермы Генри и, во-вторых, как мы увидим в дальнейшем, диффузионные и кинетические факторы. Эти причины приводят к асимметричному искажению и размыванию хроматографической полосы, что ведет к наложению полос близких по свойствам веществ друг на друга и поэтому мешает четкому разделению компонентов.

При газо-хроматографическом исследовании скорости движения компонентов вдоль колонки непосредственно не измеряются; непосредственно измеряемой величиной является *время удерживания данного компонента* t_c, т. е. время, протекающее от момента

ввода пробы (нулевой отсчет времени) в колонку до момента ее выхода из колонки, фиксируемого детектором (рис. 8). Если полоса размывается, то обычно время удерживания отсчитывается до выхода максимума полосы. Соответственно время удерживания газа-носителя t_0 представляет время, протекающее от момента ввода пробы в колонку до выхода из колонки той порции газа-носителя, в которую была введена проба *.

Рис. 8. Схема, иллюстрирующая отсчет времени удерживания: t_0 — газа-носителя; t_c — данного компонента; $t_R = t_c - t_0$ — исправленного.

Очевидно, что время удерживания газа-носителя t_0 определяется объемом свободного газа в колонке $V = lv$ (где l — длина колонки) и объемной скоростью w газа (она принимается здесь постоянной), приведенной к температуре колонки:

$$t_0 = \frac{V}{w} \tag{14}$$

При постоянных скоростях перемещения вдоль колонки данного компонента (u_c) и газа-носителя (u_0) и при малом перепаде давления газа в колонке отношение времен их удерживания обратно отношению скоростей, так что в соответствии с уравнением (12)

$$\frac{t_c}{t_0} = \frac{u_0}{u_c} = \frac{1}{R_F} = 1 + \sigma K \tag{15}$$

Отсюда следует, что разность t_R времени удерживания данного компонента t_c и времени удерживания газа-носителя t_0 равна:

$$t_R = t_c - t_0 = t_0 \sigma K \tag{16}$$

т. е. пропорциональна константе изотермы распределения Генри. Поэтому этой разностью удобнее пользоваться, чем полным временем удерживания данного компонента. Величина t_R называется *исправленным временем удерживания компонента.*

Уравнение (16) теории идеальной равновесной хроматографии показывает, что исправленное время удерживания компонента t_R для различных компонентов должно различаться, что и обеспечивает газо-хроматографический анализ.

Величины t_R хотя и пропорциональны константе Генри, но не являются физико-химическими константами, зависящими при данной температуре колонки только от природы системы данный компонент газовой фазы — неподвижная фаза. Это видно из того, что входящее в уравнение (16) время удерживания газа-носителя t_0 зависит от объемной скорости газа w. Действительно, вводя выражение (14) в уравнение (16), получаем:

$$t_R = \frac{V}{w} \sigma K \tag{16a}$$

Отсюда видно, что величиной, не зависящей от выбора значения объемной скорости газа в колонке, является произведение $t_R w$, которое называется *удерживаемым объемом* V_R для данного компонента:

$$V_R = t_R w = V \sigma K \tag{17}$$

Удерживаемый объем представляет объем газа-носителя, прошедший через колонку за исправленное время удерживания компонента t_R. Поскольку $\sigma = v_a/v$, а $V/v = l$ — длина колонки, то величина $V\sigma = V\frac{v_a}{v} = lv_a = V_a$ — всему объему неподвижного растворителя в колонке или всему объему адсорбционного слоя. Следовательно

$$V_R = V_a K \tag{18}$$

В случае газо-жидкостной хроматографии $V_a = \frac{m}{\delta}$, где m — масса введенного в колонку растворителя, а δ — его плотность. Поэтому из уравнения (18) для газо-жидкостной хроматографии следует, что (пренебрегая адсорбцией на поверхности жидкости и носителя)

$$V_{R\,(\text{газ}-\text{жидкость})} = \frac{m}{\delta} K \tag{19}$$

Разделив обе части уравнения на величину m, получаем:

$$V_{Rm\,(\text{газ}-\text{жидкость})} = \frac{V_{R\,(\text{газ}-\text{жидкость})}}{m} = \frac{K}{\delta} \tag{20}$$

Отсюда видно, что свойствами *физико-химической константы* обладает *удельный удерживаемый* объем $V_{Rm(\text{газ}-\text{жидкость})}$, поскольку величины константы Генри K и плотности неподвижной жидкости δ при постоянной температуре полностью определяются природой системы растворяющийся компонент — растворитель.

Для многих растворителей и компонентов газа составлены таблицы значений удельных удерживаемых объемов при разных температурах или отношений удерживаемых объемов разных компонентов к удерживаемому объему стандартного вещества. Эти таблицы помогают правильно выбрать растворитель и идентифицировать компоненты анализируемой хроматографом смеси по величинам их удельных или относительных удерживаемых объемов, определенных из хроматограмм для разных растворителей.

* Для того чтобы появление этой порции газа-носителя мог зафиксировать детектор, обычно вместе с пробой вводят немного другого практически неадсорбирующегося газа, например гелия или метана, если газ-носитель азот.

В случае газо-адсорбционной хроматографии обычно пользуются не концентрацией c_a данного компонента в объеме v_a адсорбционного слоя, а количеством адсорбированного вещества на единицу массы адсорбента a или на единицу его поверхности $\alpha = a/s$ (s — удельная поверхность, см. стр. 416—418). Это вызывается, во-первых, тем, что в адсорбционных опытах непосредственно измеряется не концентрация c_a, а адсорбированное количество a и, во-вторых, тем, что для адсорбционных слоев на неоднородных поверхностях величина c_a для разных частей поверхности не постоянна. Поскольку мы ограничиваемся здесь областью применения изотермы адсорбции Генри и поскольку мы можем рассматривать величину c_a как среднюю для единицы массы или единицы поверхности адсорбента, то (см. стр. 417)

$$a = \frac{v_a l}{m} c_a = \frac{V_a c_a}{m} \tag{21}$$

или

$$\alpha = \frac{V_a c_a}{sm} = \tau c_a \tag{21a}$$

где $V_a = v_a l$ — объем адсорбционного слоя в расчете на всю колонку, m — масса адсорбента в колонке, а τ — толщина адсорбционного слоя.

Кроме этого, в адсорбционных опытах измеряют обычно не концентрацию данного компонента в газовой фазе c, а его давление (или парциальное давление) p. В соответствии с этим (см. стр. 417) и константу уравнения изотермы адсорбции Генри мы можем выразить не только отношением концентраций в адсорбционном слое c_a и в газовой фазе c, т. е. величиной $K = c_a/c$, но и величинами $K_{a,c} = a/c = \frac{V_a}{m} K$ или $K_{\alpha,c} = K_{a,c}/s = \alpha/c = \frac{V_a K}{sm}$, а также величинами $K_{a,p} = a/p = K_{a,c}/RT = V_a K/mRT$ или $K_{\alpha,p} = \alpha/p = \frac{K_{\alpha,c}}{RT} = \frac{V_a K}{smRT}$.

Таким образом

$$V_R = V_a K = mK_{a,c} = smK_{\alpha,c} = mRTK_{a,p} = smRTK_{\alpha,p} \tag{22}$$

Подставляя эти выражения для $V_a K$ в основную формулу (18) и деля на m, получаем следующие выражения для удельного удерживаемого объема в газо-адсорбционной хроматографии:

$$V_{R,m\,(\text{газ—твердое тело})} = K_{a,c} = RTK_{a,p} \tag{23}$$

или

$$V_{R,m\,(\text{газ—твердое тело})} = sK_{\alpha,c} = sRTK_{\alpha,p} \tag{23a}$$

Для не очень неоднородных поверхностей при достаточно высоких температурах и небольших величинах адсорбции (небольшом заполнении поверхности) сделанное допущение о справедливости уравнения изотермы адсорбции Генри оправдывается.

Так как единица массы адсорбента может обладать разной величиной удельной поверхности, то величина удельного удерживаемого объема (как и соответствующие величины константы изотермы адсорбции Генри $K_{a,c}$ или $K_{a,p}$) в случае газо-адсорбционной хроматографии не является характеристикой природы системы данный компонент газовой смеси — поверхность адсорбента. Физико-химической константой, зависящей при данной температуре только от природы этой системы, будет абсолютная величина удерживаемого объема, т. е. отнесенная к единице поверхности твердого тела, а именно:

$$V_{R,s\,(\text{газ—твердое тело})} = \frac{V_{R,m\,(\text{газ—твердое тело})}}{s} = K_{\alpha,c} = RTK_{\alpha,p} \tag{24}$$

где $K_{\alpha,p} = K_{a,p}/s = \alpha/p$ — соответствующая абсолютная величина константы изотермы адсорбции Генри (см. стр. 417).

Очевидно, что значения $V_{R,s}$ определяются в основном свойствами адсорбата (компонента газовой смеси) и химическими свойствами поверхности адсорбента. Поскольку мы рассматриваем здесь приближение теории равновесной и **идеальной** хроматографии, поверхность адсорбента должна быть достаточно однородной. Поэтому величины $V_{R,s}$, как и равные им величины K_α, обладают свойствами физико-химических констант лишь для достаточно однородных крупнопористых и непористых адсорбентов. На рис. 9 представлена зависимость абсолютных величин удерживаемых объемов ряда нормальных алканов от числа атомов углерода в их молекуле для крупнопористых силикагелей с гидроксилированной поверхностью при 100° С. Из рисунка видно, что величины $V_{R,s}$ практически не зависят от величины удельной поверхности s для этих адсорбентов.

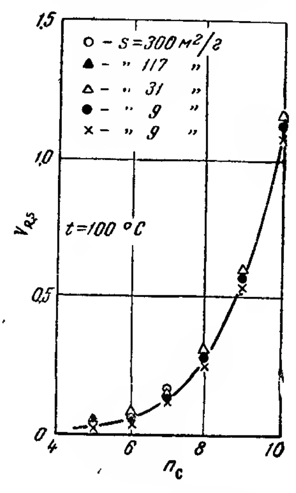


Рис. 9. Зависимость абсолютных величин удерживаемых объемов ($V_{R,s}$) ряда $н$-алканов от числа атомов углерода n_c в их молекуле.

Определение величин $V_{R,s\,(\text{газ—твердое тело})}$ газо-хроматографическим методом позволяет быстро исследовать состояние поверхности твердого тела с известной величиной поверхности. Для твердых же тел **одинаковой природы, но разной дисперсности**, зная абсолютную величину $V_{R,s\,(\text{газ—твердое тело})}$, можно легко и быстро определить удельную поверхность сравнительным газо-хроматографическим методом по формуле

$$s = \frac{V_{R,m\,(\text{газ—твердое тело})}}{V_{R,s\,(\text{газ—твердое тело той же природы})}} \tag{24a}$$

выбирая такой компонент, который дает острый пик в удобное для измерения время удерживания t_R.

Поскольку удерживаемый объем V_R, согласно уравнениям (19) и (23), пропорционален константе уравнения изотермы распределения (растворимости или адсорбции) Генри K или $K_{a,p}$, то величины удерживаемого объема должны быть связаны также с теплотой растворения или адсорбции.

В области применимости уравнения изотермы Генри теплота перехода пара вещества в конденсированную фазу в процессе адсорбции или растворения при постоянной c_a (или a) определяется по уравнению Клаузиуса—Клапейрона.

Поскольку $K = \frac{c_a}{c} = c_a \frac{RT}{p} = \text{const}\,\frac{T}{p}$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2} = -\frac{d \ln \frac{K}{T}}{dT} \tag{25}$$

или

$$\ln \frac{K}{T} \approx \frac{\overline{Q}}{RT} + B \tag{25a}$$

если теплота адсорбции или растворения $\overline{Q}_s$ не зависит или мало зависит от температуры.

Подставляя в это уравнение выражение для $K = \frac{1}{m}\,\delta V_{R\,(\text{газ}-\text{жидкость})} = \delta V_{R,m\,(\text{газ}-\text{жидкость})}$ из уравнения (19) или (20), получаем формулу, позволяющую определять теплоту растворения данного компонента газа в неподвижной жидкости из газо-хроматографических опытов:

$$\ln \left[\frac{\delta V_{R,m\,(\text{газ}-\text{жидкость})}}{T}\right] \approx \frac{\overline{Q}_s}{RT} + B_s \tag{26}$$

Таким образом, для определения теплоты растворения из газо-хроматографических данных надо построить график логарифма величины $\delta V_{R,m}/T$ (значения $V_{R,m}$ приведены к температуре колонки) в зависимости от обратной величины абсолютной температуры колонки и умножить тангенс угла наклона соответствующей прямой линии на газовую постоянную R. Очевидно, что результат такого определения теплоты растворения не зависит от того, будем ли мы использовать величины удерживаемого объема для всей колонки (V_R) или соответствующие удельные величины ($V_{R,m}$), поскольку масса адсорбента m не зависит от температуры.

В случае газо-адсорбционной хроматографии аналогичным путем можно определить теплоты адсорбции. Из уравнения (23) следует, что константа равновесия уравнения изотермы адсорбции Генри

$$K_{a,\,p} = \frac{a}{p} = \frac{V_{R,\,m\,(\text{газ}-\text{твердое тело})}}{RT} \tag{23б}$$

Отсюда изостерическая теплота адсорбции [в соответствии с уравнением (XVII, 65) на стр. 457]:

$$\overline{Q}_{a\,(\text{изостер})} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_a = -R\left(\frac{\partial \ln p}{\partial 1/T}\right)_a = R\,\frac{d \ln K_{a,\,p}}{d 1/T} = R\,\frac{d \ln\left(\frac{V_{R,\,m\,(\text{газ}-\text{твердое тело})}}{T}\right)}{d 1/T} \tag{27}$$

или

$$\ln\left[\frac{V_{R,\,m\,(\text{газ}-\text{твердое тело})}}{T}\right] = \frac{\overline{Q}_{a\,(\text{изостер})}}{RT} + B_a \tag{27a}$$

Таким образом, для определения изостерической теплоты адсорбции из газо-хроматографических данных надо построить график логарифма отношения удельного удерживаемого объема $V_{R,\,m\,(\text{газ}-\text{твердое тело})}$ (или удерживаемого объема для данной колонки $V_{R(\text{газ}-\text{твердое тело})}$) к абсолютной температуре колонки T в зависимости от $1/T$ и умножить наклон полученной прямой линии (поскольку $\overline{Q}_a$ обычно мало зависит от T) на R.

В главе XVIII показано, что теплота адсорбции зависит от геометрической и электронной структуры молекулы адсорбата и адсорбента. Следовательно, изменяя природу адсорбента (или неподвижной жидкости в газо-жидкостной хроматографии), можно изменить времена удерживания и даже последовательность выхода компонентов. Для *н*-алканов теплота адсорбции является линейной функцией числа атомов углерода (n) в молекуле (см. стр. 464, 465), поэтому при одной и той же температуре колонки

$$\ln V_{R,\,m\,(\text{газ}-\text{твердое тело})} = a_a + b_a n \tag{28}$$

где a_a и b_a — константы, т. е. логарифм удельного удерживаемого объема является линейной функцией числа атомов углерода n в молекулах *н*-алканов. Это же относится и к другим гомологическим рядам. Аналогичные соотношения имеют место и для газо-жидкостной хроматографии при постоянной температуре:

$$\ln V_{R,\,m\,(\text{газ}-\text{жидкость})} = a_s + b_s n \tag{28a}$$

Если в газо-хроматографических опытах с данной колонкой сохраняется постоянной объемная скорость $w_{\text{изм}}$, измеряемая обычно вне колонки при постоянной температуре $T_{\text{изм}}$, то для аналитических целей, а также для определения теплот растворения $\overline{Q}_s$ или теплот адсорбции $\overline{Q}_a$ нет необходимости переходить от непосредственно измеряемых величин времен удерживания t_R к величинам удерживаемых объемов $V_R = t_R w$ [см. уравнение (17)]. Величины удерживаемых объемов, приведенных к температуре

колонки T, получают умножением времени удерживания на объемную скорость, приведенную к этой температуре:

$$V_R = t_R w_{изм} \frac{T}{T_{изм}} = V_a K = mK_{a,c} = mK_{a,p} RT \qquad (29)$$

Таким образом, при постоянных $w_{изм.}$ и $T_{изм.}$ в случае газо-жидкостной хроматографии (когда $V_a = m/\delta$, см. стр. 525)

$$\ln t_{R\,(газ-жидкость)} = \ln \frac{K}{\delta T} + B_1 \qquad (30)$$

В соответствии с формулами (25а) и (26) отсюда следует, что при постоянной объемной скорости $w_{изм.}$

$$\ln \delta t_{R\,(газ-жидкость)} = \frac{\overline{Q}_s}{RT} + B_2 \qquad (31)$$

Эта формула позволяет определять теплоты растворения компонента газовой смеси в неподвижной жидкости с плотностью δ по результатам газо-хроматографических опытов на одной и той же колонке при разных температурах, но одной и той же объемной скорости газа $w_{изм}$. Из этого следует, что для различных членов гомологического ряда *н*-алканов (при постоянных w и температуре)

$$\ln t_{R\,(газ-жидкости)} = a_1 + b_1 n \qquad (32)$$

В случае газо-адсорбционной хроматографии в соответствии с формулами (23) и (29) при $w_{изм} = \text{const}$

$$\ln t_{R\,(газ-твердое\ тело)} = \ln K_{a,p} + B_3 \qquad (32а)$$

Отсюда можно получить связь времени удерживания с теплотой адсорбции (см. уравнение 27а) в следующей форме (при $w_{изм.} = \text{const}$ для всех значений T):

$$\ln t_{R\,(газ-твердое\ тело)} = \frac{\overline{Q}_{a\,(изостер)}}{RT} + B_4 \qquad (33)$$

Таким образом, $\ln t_R$ является приблизительно линейной функцией обратной абсолютной температуры колонки $1/T$. На рис. 10 приведены некоторые примеры этой зависимости, полученные в условиях небольших перепадов давления газа в колонке, т. е. практически при постоянной объемной скорости w (на сравнительно коротких колонках длиной около 1 *м*), одинаковой при разных температурах.

Из уравнения (33) следует, что для адсорбции различных членов гомологического ряда *н*-алканов (при постоянной температуре колонки)

$$\ln t_{R\,(газ-твердое\ тело)} = a_2 + b_2 n \qquad (34)$$

На рис. 11 представлены соответствующие примеры (адсорбция поверхностью крупнопористого силикагеля, модифицированной реакцией с диметилхлорсиланом).

Таким образом, исправленное время удерживания t_R, как и удерживаемый объем V_R, связано со строением молекул. Соотношения (31), (32) для газо-жидкостной хроматографии и соответственно соотношения (33) и (34) для газо-адсорбционной хроматографии облегчают поэтому идентифицирование компонентов по времени удерживания при газо-хроматографическом анализе, поскольку они являются характерными для данного члена гомологического ряда и для данной неподвижной фазы. Эти простые соотношения, как мы видели, предполагают применимость теории идеальной равновесной хроматографии.

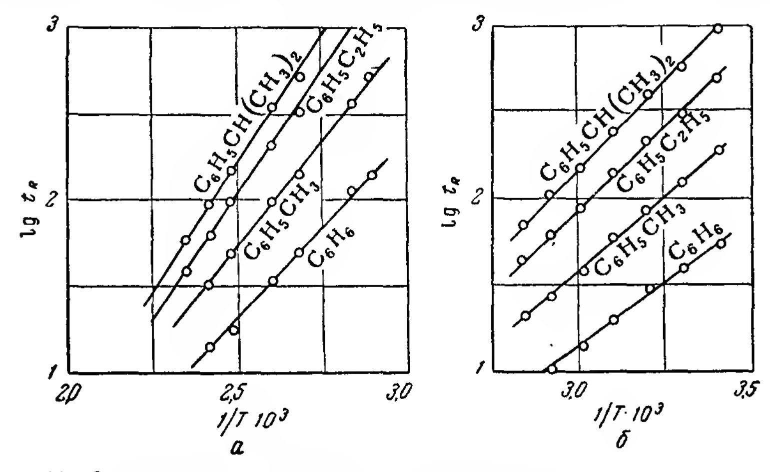


Рис. 10. Зависимость логарифма времени удерживания углеводородов от обратной абсолютной температуры:

а — газо-адсорбционная колонка, заполненная крупнопористым стеклом; *б* — газо-жидкостная капиллярная колонка с динонилфталатом.

Если общее взаимодействие адсорбат — адсорбент включает взаимодействие, сильно зависящее от температуры (например, специфическое взаимодействие ненасыщенных и ароматических углеводородов с гидроксильными группами или катионами поверхности, см. главу XVIII), то повлиять на последовательность выхода компонентов можно, изменяя температуру колонки. Из рис. 12 видно, что последовательность выхода этана, пропана и этилена из колонки, заполненной цеолитом типа X (см. стр. 485 сл.), с ростом температуры изменяется. В соответствии с тем, что π-электронная связь молекул этилена взаимодействует с катионами поверхности каналов пористых кристаллов цеолита специфически (см. стр. 471), т. е. направленно, то повышение температуры,

усиливающее тепловое движение, уменьшает вклад специфических взаимодействий в энергию адсорбции этилена. Поэтому с ростом температуры время удерживания этилена становится меньше времени удерживания пропана (пик этилена «обгоняет» пик пропана, рис. 12, *а*). В то время как отношение времени удерживания этана и пропана (неспецифические взаимодействия) практически не зависит от температуры, отношение времен удерживания этилена и пропана с ростом температуры резко уменьшается (рис. 12, *б*).

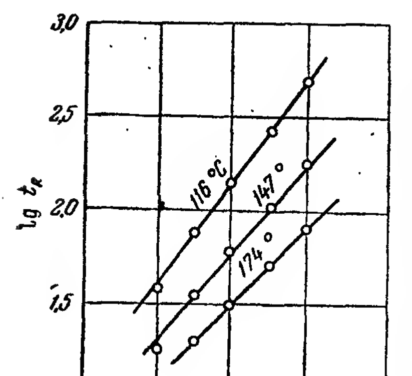


Рис. 11. Зависимость логарифма исправленного времени удерживания различных *н*-алканов от числа атомов углерода (n_C) в их молекуле.

Связь V_R или t_R с константой Генри и с теплотой адсорбции или растворения позволяет сделать целесообразный выбор неподвижной фазы для газо-хроматографического разделения различных по свойствам веществ. Для разделения легких газов, очевидно, надо резко увеличить значение величины K, а следовательно, и $\bar{Q}$. Этого нельзя добиться при газо-жидкостной хроматографии, потому что теплоты растворения газов малы. Поэтому для разделения легких газов и паров низкокипящих жидкостей применяют газо-адсорбционную хроматографию, используя молекулярные сита (цеолиты), пористые стекла, силикагели, алюмогели, неполярные активные угли (в зависимости от природы разделяемых газов и паров). Для разделения паров жидкостей, кипящих при температурах от комнатной до 200° С, хорошие результаты дает газо-жидкостная хроматография, причем неподвижная жидкость выбирается в соответствии с природой разделяемых компонентов: для разделения неполярных веществ применяют неполярные жидкости (различные парафиновые и силиконовые масла); для разделения полярных веществ применяют полярные жидкости, такие, как полиэтиленгликоль, различные сложные эфиры и т. п. Часто применяют последовательно включенные колонки с разными по природе неподвижными фазами, меняют также направление потока газа-носителя после выхода части компонентов. Увеличивая однородность поверхности путем укрупнения пор и регулируя адсорбционные свойства соответствующим химическим модифицированием поверхности твердых тел, удается применить для разделения среднекипящих и высококипящих компонентов газо-адсорбционную хроматографию, обладающую тем

преимуществом, что неподвижная фаза нелетуча при высоких температурах.

Для ускорения выхода из колонки сильно удерживаемых неподвижной фазой компонентов часто применяется постепенное разогревание колонки по заданной программе

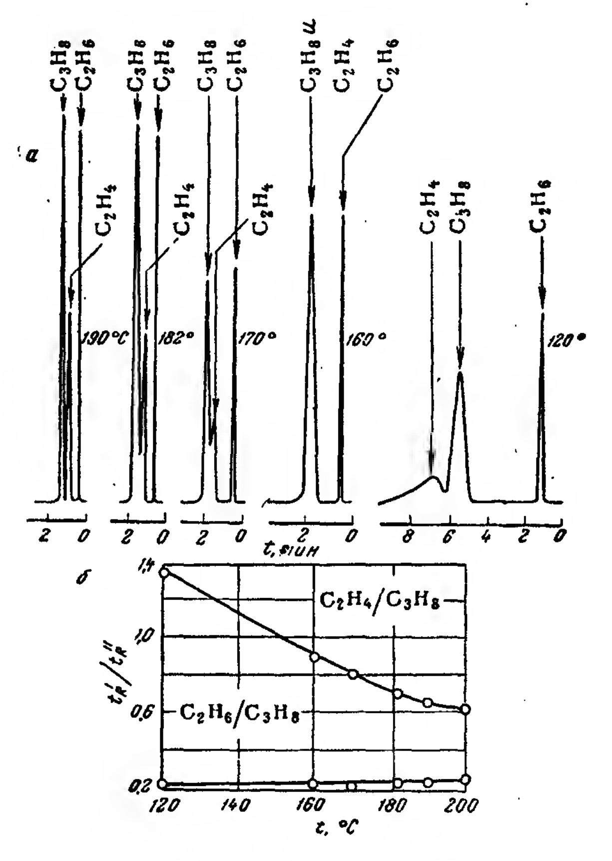


Рис. 12. Хроматограммы смеси C_2H_6, C_3H_8 и C_2H_4 на цеолите при разных температурах (*а*); зависимости отношений времен удерживания $t_{R,C_2H_6}/t_{R,C_3H_8}$ и $t_{R,C_2H_4}/t_{R,C_3H_8}$ от температуры колонки (*б*).

(обычно с постоянной скоростью). По мере прохождения анализируемой смеси через колонку температура ее повышается, так что более сильно удерживаемые компоненты выходят при более высокой температуре. При этом пики этих компонентов сужаются и подтягиваются друг к другу. Типичная хроматограмма этого рода представлена на рис. 13.

В теплодинамическом методе Жуховицкого и Туркельтауба на колонку действует температурное поле печи, движущейся вдоль колонки в одном направлении с потоком газа-носителя. Наличие температурного градиента в печи приводит к сжатию хроматогра-

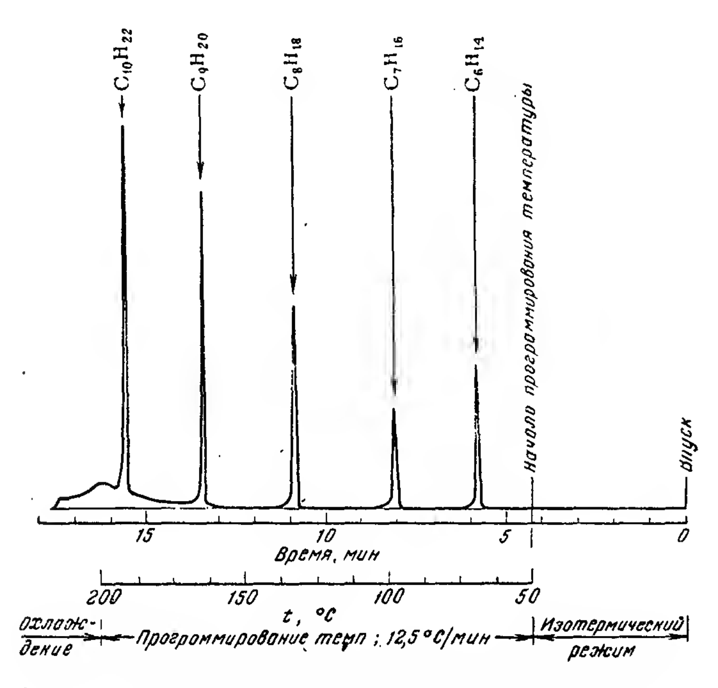


Рис. 13. Разделение углеводородной смеси с применением программированного подъема температуры.

фических полос, т. е. к концентрированию разделяющихся компонентов. Образовавшаяся «*хроматермограмма*» движется по колонке со скоростью, равной скорости движения печи.

§ 4. Изменение давления газа в хроматографической колонке

Определение истинного времени удерживания и удерживаемого объема с учетом перепада давления в колонке. Поскольку газ в колонке фильтруется через узкие зазоры между зернами адсорбента или носителя (в колонках с насадкой из этих зерен) или через тонкий длинный капилляр (в капиллярных колонках), то вследствие вязкого течения скорость газа от входа в колонку и к выходу из нее постепенно изменяется. Линейная скорость u вязкого течения газа вдоль оси x подчиняется уравнению

$$u = \frac{k}{\eta}\,\mathrm{grad}\,p = -\frac{k}{\eta}\cdot\frac{dp}{dx} \qquad (35)$$

где k — при постоянной температуре константа, а η — вязкость газа. Объемная скорость w получается умножением линейной скорости на свободную часть сечения колонки S_g:

$$w = uS_g = -\frac{kS_g}{\eta}\cdot\frac{dp}{dx} \qquad (35а)$$

При стационарном течении газа через колонку газ не накапливается в колонке, поэтому скорость его (число молей в единицу времени) у входа в колонку и скорость у выхода из колонки одинаковы $\left(\frac{dn}{dt} = \mathrm{const.}\right)$ Умножая $\frac{dn}{dt}$ на RT, получаем $\frac{d}{dt}(pv) = p\frac{dv}{dt} = pw$, где w — объемная скорость газа при давлении p (при стационарном режиме течения газа давление p не зависит от времени t; оно зависит только от расстояния x). Отсюда следует, что при постоянной температуре

$$pw = p_i w_i = p_o w_o \qquad (36)$$

В этом уравнении p и w — давление газа и его объемная скорость в выбранном поперечном слое колонки dx на расстоянии x от входа, а p_i, w_i и p_o, w_o — соответствующие величины у входа в колонку и у выхода из нее. Выражая с помощью уравнения (36) величину w через $p_o w_o/p$ и подставляя ее в уравнение (35а), получаем

$$\frac{p_o w_o}{p} = -\frac{kS_g}{\eta}\cdot\frac{dp}{dx} \qquad (37)$$

откуда

$$dx = -\frac{kS_g}{p_o w_o \eta}\cdot p\,dp \qquad (37а)$$

Интегрируя это уравнение от $x=0$ (вход в колонку) до x (положение рассматриваемого слоя dx внутри колонки), получаем:

$$x = -\frac{kS_g}{2p_o w_o \eta}\left(p^2 - p_i^2\right) \qquad (37б)$$

Меняя местами величины p и p_i и умножая и деля правую часть этого выражения на p_o^2, получаем:

$$x = \frac{kS_g p_o}{2\eta w_o}\left[\left(\frac{p_i}{p_o}\right)^2 - \left(\frac{p}{p_o}\right)^2\right] \qquad (37в)$$

Очевидно, что у выхода из колонки $x=l$ и $p=p_o$, поэтому

$$l = \frac{kS_g p_o}{2\eta w_o}\left[\left(\frac{p_i}{p_o}\right)^2 - 1\right] \qquad (37г)$$

Деля уравнение (37в) на выражение (37г), получаем:

$$\frac{x}{l} = \frac{(p_i/p_o)^2 - (p/p_o)^2}{(p_i/p_o)^2 - 1} \qquad (38)$$

откуда получается зависимость давления в колонке p от расстояния x от входа в колонку:

$$p/p_o = \sqrt{(p_i/p_o)^2 - [(p_i/p_o)^2 - 1]\,\frac{x}{l}} \qquad (38а)$$

Это уравнение показывает, как уменьшается давление с увеличением расстояния от входа в колонку. На рис. 14 показаны зависимости p/p_o от относительного расстояния x/l от входа в колонку при различных значениях параметра p_i/p_o. Из рисунка видно, что в начальной части колонки (при малых значениях x/l) давление падает медленнее, почти пропорционально длине, но ближе к выходу оно снижается значительно быстрее. Для значений p_i/p_o, близких к единице (например, меньших 1,5), градиент давления в колонке можно принять постоянным.

Рассмотрим теперь влияние перепада давления газа в колонке на время удерживания газа-носителя. Так как $dx = u\,dt = \frac{w}{S_g}\,dt$, то

$$dt = \frac{S_g}{w}\cdot dx \tag{39}$$

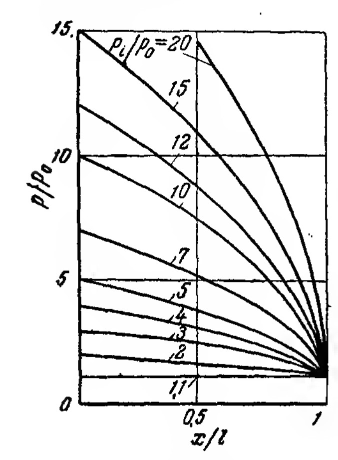


Рис. 14. Изменение давления газа вдоль колонки при разных значениях p_i/p_o.

Интегрируя это уравнение в пределах от момента входа в колонку ($t=0$; $x=0$) до момента выхода из колонки этой же порции газа-носителя ($t=t_{0(изм)}$; $x=l$), получаем для измеряемого времени удерживания $t_{0(изм)}$ при наличии перепада давления в колонке, т. е. при переменном значении w:

$$t_{0\,(изм)} = S_g \int_0^l \frac{dx}{w} \tag{39а}$$

Подставив в это уравнение выражение (37а) для dx, получим:

$$t_{0\,(изм)} = -\frac{kS_g^2}{p_o w_o \eta} \int_{p_i}^{p_o} \frac{p}{w}\,dp \tag{40}$$

Подставляем далее в эту формулу переменную величину $w=p_o w_o/p$ из уравнения (36) и интегрируем. Это дает

$$t_{0\,(изм)} = -\frac{kS_g^2}{3p_o^2 w_o^2 \eta}\left(p_o^3 - p_i^3\right) = \frac{kS_g^2 p_o}{3w_o^2\eta}\left[\left(p_i/p_o\right)^3 - 1\right] \tag{41}$$

По уравнению (37г)

$$\frac{kS_g p_o}{\eta w_o} = \frac{2l}{(p_i/p_o)^2 - 1}$$

Подставив это выражение в уравнение (41), получим:

$$t_{0\,(изм)} = \frac{2}{3}\cdot\frac{S_g l}{w_o}\cdot\frac{(p_i/p_o)^3 - 1}{(p_i/p_o)^2 - 1} \tag{42}$$

Произведение $S_g l = V$ — объему свободного газа в колонке, а величина

$$\frac{V}{w_o} = t_{0\,(p_o=p_i)} \tag{43}$$

равна предельному времени удерживания газа-носителя при нулевом перепаде давления в колонке. Поэтому

$$t_{0\,(изм)} = \frac{2}{3}\,t_{0\,(p_o=p_i)}\cdot\frac{(p_i/p_o)^3 - 1}{(p_i/p_o)^2 - 1} \tag{44}$$

Это уравнение позволяет от измеряемого времени удерживания $t_{0(изм)}$ газа-носителя при фактически действующем в колонке перепаде давления перейти к предельному времени удерживания $\left(t_{0(p_o=p_i)}\right)$ газа-носителя для нулевого перепада давления:

$$t_{0\,(p_o=p_i)} = t_{0\,(изм)} f \tag{44а}$$

где множитель

$$f = \frac{3}{2}\cdot\frac{(p_i/p_o)^2 - 1}{(p_i/p_o)^3 - 1} \tag{45}$$

представляет собой поправку на перепад давления в колонке или, иными словами, поправку на отклонение объемной скорости w в колонке от постоянной величины (от величины w_o — объемной скорости у выхода из колонки при давлении p_o).

Так как

$$(p_i/p_o)^3 - 1 = (p_i/p_o - 1)\left[(p_i/p_o)^2 + p_i/p_o + 1\right]$$

а

$$(p_i/p_o)^2 - 1 = (p_i/p_o - 1)(p_i/p_o + 1)$$

то

$$f = \frac{3}{2}\cdot\frac{p_i/p_o + 1}{(p_i/p_o)^2 + p_i/p_o + 1} \tag{45а}$$

Отсюда видно, что при бесконечно медленном течении газа ($p_o = p_i$)

$$f_{(p_o=p_i)} = 1 \tag{45б}$$

и мы получаем выведенные в предыдущем параграфе формулы для равновесной хроматографии при нулевом перепаде давления газа в колонке.

Естественно предположить, что измеренное время удерживания $t_{c(изм)}$ интересующего нас компонента при наличии перепада давления газа в колонке находится в том же отношении ко времени удерживания $t_{c(f=1)}$ этого компонента при нулевом перепаде давления в колонке, что и измеренное время удерживания газа-носителя $t_{0(изм)}$ ко времени $t_{0(f=1)}$, которое было бы при нулевом перепаде давления, т. е. при $f=1$. Иными словами, мы предполагаем, что

$$\frac{t_{c\,(изм)}}{t_{c\,(f=1)}} = \frac{t_{0\,(изм)}}{t_{0\,(f=1)}} \tag{46}$$

В соответствии с выражением (44) отсюда следует, что

$$t_{c\,(f=1)} = t_{c\,(изм)} f \tag{46а}$$

Таким образом, и для определения *времени удерживания данного компонента при нулевом перепаде давления в колонке* $t_{c(f=1)}$ *надо измеренное время удерживания* $t_{c(изм)}$ *этого компонента в той же колонке умножить на поправочный множитель* f.

Измеренное время удерживания компонента $t_{c(изм)}$ можно связать с константой равновесия изотермы распределения (константой изотермы Генри) K.

По уравнению (16) $t_{R(f=1)} = t_{0(f=1)}\sigma K$ при условии $f=1$. Поэтому от измеряемого исправленного времени удерживания компонента $t_{R(изм)}$ надо перейти

к соответствующему времени удерживания этого компонента $t_{R(f=1)}$ при нулевом перепаде давления. Вычитая уравнение (44а) из уравнения (46а), получаем это исправленное время удерживания компонента, приведенное к нулевому перепаду давления в колонке:

$$t_{R\,(f=1)} = t_{c\,(f=1)} - t_{0\,(f=1)} = t_{c\,(\text{изм})}f - t_{0\,(\text{изм})}f = t_{R\,(\text{изм})}f \tag{47}$$

Объединяя это уравнение с уравнением (16), получаем **связь между измеренным временем удерживания и константой равновесия Генри**:

$$t_{R\,(\text{изм})}f = t_{0\,(f=1)}\sigma K \tag{48}$$

или в соответствии с выражением (43)

$$t_{R\,(\text{изм})}f = \frac{V}{w_o}\sigma K \tag{49}$$

Относительно этого уравнения можно сделать такие же замечания, какие были сделаны в § 3 (стр. 525) относительно уравнения (16а). Следовательно, и в этом случае предпочтительнее пользоваться не временем удерживания компонента $t_{R(\text{изм})}f$ (хотя и приведенным к нулевому перепаду давления в колонке), но его произведением на объемную скорость газа w_o у выхода из колонки

$$t_{R\,(\text{изм})}fw_o = V\sigma K \tag{49а}$$

Эта величина при постоянной температуре для данной колонки постоянна, поскольку величины V, σ и K постоянны. Очевидно, что эта величина, равная

$$t_{R\,(\text{изм})}fw_o = t_{R\,(f=1)}w_o = V_R \tag{50}$$

представляет собой удерживаемый объем данного компонента (см. стр. 525). В соответствии с уравнением (49а)

$$V_R = t_{R\,(\text{изм})}fw_o = V\sigma K \tag{51}$$

При обработке экспериментальных хроматограмм очень важно правильно вычислить величину удерживаемого объема из измеряемых в хроматографическом опыте величин. Обычно величина w_o непосредственно у выхода из колонки не измеряется; объемная скорость газа $w_{\text{изм}}$ измеряется не при температуре колонки T, но при другой температуре $T_{\text{изм}}$ и не при давлении p_o газа у выхода из колонки, а при давлении $p_{\text{изм}}$ в измерительном приборе. Связь между этими величинами в соответствии с газовыми законами дается выражением

$$\frac{p_o w_o}{T} = \frac{p_{\text{изм}} w_{\text{изм}}}{T_{\text{изм}}} \tag{52}$$

поэтому объемная скорость газа у выхода из колонки

$$w_o = w_{\text{изм}} \frac{p_{\text{изм}} T}{p_o T_{\text{изм}}} \tag{53}$$

Подставив это выражение для w_o в уравнение (51), получим выражение для удерживаемого объема компонента, содержащее только измеряемые в хроматографическом опыте величины:

$$V_R = t_{R\,(\text{изм})}w_{\text{изм}} \cdot \frac{p_{\text{изм}}T}{p_o T_{\text{изм}}} \cdot f \tag{54}$$

Определив величину удерживаемого объема для данной колонки V_R из газохроматографического опыта с учетом перепада давления в колонке, можно, как

и в предыдущем § 3 для предельного случая $f=1$, перейти к физико-химическим константам, характеризующим систему данный компонент газа — неподвижная фаза (см. стр. 525—527), т. е. к величинам удерживаемого объема $V_{R\,m(\text{газ—жидкость})}$, отнесенным к единице массы неподвижной фазы для газожидкостной хроматографии, и к величинам удерживаемого объема $V_{R,s(\text{газ—твердое тело})}$, отнесенным к единице поверхности твердого тела для газо-адсорбционной хроматографии.

Внесение всех этих поправок необходимо также и при определении из газо-хроматографических данных изостерических теплот адсорбции по уравнению (27а). В частности, в соответствии с этим уравнением при графическом определении теплоты адсорбции на оси ординат надо откладывать логарифмы отношений величин удерживаемого объема к соответствующей абсолютной температуре колонки (на оси абсцисс откладывается обратная величина этой температуры).

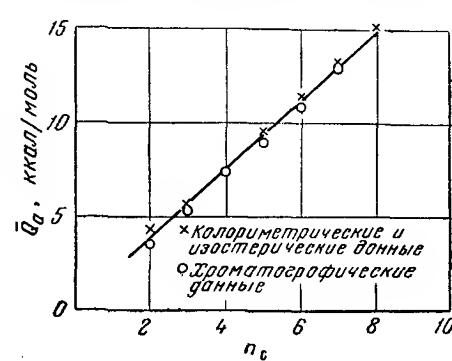


Рис. 15. Зависимость теплот адсорбции $\bar{Q}_a$ н-алканов на графитированной саже от числа атомов углерода n_C в их молекуле, полученная разными методами.

На рис. 15 значения $\bar{Q}_{a(\text{изостер})}$, полученные быстрым газо-хроматографическим методом для адсорбции различных членов гомологического ряда н-алканов на поверхности графитированной сажи, сопоставлены с результатами прямых калориметрических измерений теплот адсорбции $\bar{Q}_a$ и результатами определений значений $\bar{Q}_a$ из изостер адсорбции (см. стр. 457), экстраполированными к малым заполнениям поверхности θ. Результаты обоих методов близки.

При больших θ сказывается искривление изотермы, т. е. производная dc_a/dc в формуле (8) не равна K. Эти более сложные случаи рассматриваются в § 7 этой главы.

§ 5. Динамические и кинетические причины размывания хроматографических полос. Теория тарелок

В изложенной выше теории равновесной хроматографии были рассмотрены только те искажения хроматографической полосы (обострение фронта и растягивание тыла или наоборот), которые вызывались отклонениями изотермы распределения (адсорбции или растворения) от закона Генри. Но даже и при соблюдении закона Генри хроматографическая полоса при движении вдоль колонки должна размываться. Это происходит вследствие продольной диффузии (вдоль и навстречу потока газа) молекул компонентов газовой смеси, переноса и диффузии их вокруг зерен насадки, а также диффузии в поры (так называемой внутренней диффузии). Кроме этого, молекулы компонента смеси, попавшие в неподвижную фазу, должны отставать от его молекул, переносимых в потоке газа, вследствие конечной скорости адсорбции и десорбции на твердой или жидкой поверхности, наличия поверхностной диффузии (вдоль поверхности), а в случае газо-жидкостной хроматографии еще и вследствие диффузии (поперечной и продольной) внутри неподвижной жидкой пленки, а также ввиду адсорбции и десорбции на носителе неподвижной жидкости. Все эти разнообразные диффузионные и кинетические явления приводят к тому, что в отношении элементарных процессов удерживания в неподвижной фазе и возвращения в

движущийся газ-носитель разные молекулы данного компонента окажутся в разных условиях и, следовательно, будут перемещаться вдоль колонки с разными скоростями, что неизбежно приведет к размыванию хроматографической полосы — к снижению и расширению пика. Уже одно перечисление причин размывания хроматографической полосы показывает, насколько сложны диффузионные и кинетические процессы в колонке. Учитывая некоторую неопределенность геометрии колонок, по крайней мере колонок с набивкой (колебания в форме и размерах зерен, в их пористости и упаковке, в толщине пленки неподвижной жидкости, в доступности ее поверхности или поверхности адсорбента в порах) можно оценить влияние диффузионных и кинетических факторов на форму хроматографической полосы лишь весьма приближенно. Однако даже такая приближенная теория очень полезна, так как она позволяет выяснить хотя бы относительную роль различных диффузионных и кинетических факторов, влияющих на размывание, и указать тем самым пути ослабления этого влияния.

Отмеченная выше неопределенность геометрии колонки мешает применению чисто молекулярно-кинетической трактовки явлений, происходящих в колонке. Поэтому наибольшее распространение получили более формальные способы рассмотрения работы колонки (при упрощающем допущении о линейности изотермы распределения) — *теория эквивалентных тарелок Мартина* и *диффузионно-массообменная теория Ван-Димтера*, приближенно учитывающая эти факторы с помощью так называемых «эффективных» полуэмпирических и эмпирических констант.

В теории тарелок хроматографическая колонка по аналогии с дестилляционной колонкой разбивается на ряд последовательных ступеней *«тарелок»*, через которые газ проходит периодическими «толчками». Тарелка содержит газовую и неподвижную фазы. За время каждого такого «толчка» на тарелках успевает установиться равновесие между газом и неподвижной фазой для всех компонентов. Очевидно, что введение пробы, например, одного компонента в газ, поступающий на первую тарелку, приведет к распределению этого компонента между газом и неподвижной фазой. При следующем толчке газа на вторую тарелку вместе с газом-носителем поступает меньшее количество компонента, так как часть его останется в неподвижной фазе и частично десорбируется в чистый газ-носитель, поступивший на первую тарелку. По мере повторения толчков газа-носителя на первой тарелке концентрация данного компонента будет уменьшаться, на следующих она будет нарастать и потом снова уменьшаться, так как свежие порции газа-носителя будут встречать на первых тарелках все меньшие концентрации данного компонента в неподвижной фазе. В результате компонент окажется на нескольких тарелках с максимальной концентрацией на некоторых средних из них. Вследствие «размывания» компонента по нескольким тарелкам максимальная его концентрация на соответствующих средней или средних тарелках окажется меньшей начальной концентрации на первой тарелке, т. е. произойдет размывание.

Этот прием — разбивка колонки на тарелки — представляет по существу замену реальных процессов, непрерывно протекающих в хроматографической колонке, э к в и в а л е н т н ы м   п о   р е з у л ь т а т а м   п е р и о д и ч е с к и м   п р о ц е с с о м, также приводящим к размыванию полосы компонента, введенного на первую ступень такой «эквивалентной колонки»; он полезен тем, что позволяет легко получить уравнение, описывающее форму размываемой полосы. Уравнение такого же вида получается и из диффузионно-массообменной теории, что, как будет показано ниже, позволяет связать обе теории и выразить «высоту, эквивалентную теоретической тарелке» в функции скорости потока газа-носителя.

Рассмотрим материальный баланс данного компонента на n-ой тарелке (рис. 16). При очередном впуске порции газа объемом dV на эту тарелку входит $c_{n-1}dV$ молей этого компонента [c_{n-1} — его концентрация в газовой фазе $(n-1)$-вой тарелки до впуска (толчка) газа]. В результате этого толчка газа

из n-ной тарелки выходит в $(n+1)$-вую тарелку тот же объем газа dV, содержащий $c_n dV$ молей данного компонента. Таким образом, на n-ной тарелке данный компонент остается в избытке (положительном или отрицательном, в зависимости от того, больше или меньше концентрация c_{n-1} по сравнению с концентрацией c_n), равном $(c_{n-1}-c_n)dV$ молей. Это количество распределяется на n-ной тарелке между газовой и неподвижной фазой, вызывая соответствующие изменения концентраций газовой фазы на dc_n и неподвижной фазы на $dc_{a,n}$ и изменения соответствующих количеств компонента на $v dc_n$ и $v_a dc_{a,n}$, где v и v_a — объемы газа и неподвижной фазы на тарелке (одни и те же для всех тарелок). Таким образом,

$$(c_{n-1}-c_n)\,dV = v\,dc_n + v_a\,dc_{a,\,n} \tag{55}$$

Допустим, что на тарелках после каждого толчка газа успевает установиться равновесие и что оно соответствует изотерме распределения Генри $c_{a,n}=Kc_n$. При этом

$$v\,dc_n + v_a\,dc_{a,\,n} = (v+v_aK)\,dc_n = v_э\,dc_n \tag{56}$$

где $v_э$ — введенный для краткости записи «эффективный объем тарелки»

$$v_э \equiv v + v_a K \tag{57}$$

представляет тот объем газа, который один содержал бы весь компонент, находящийся в газовой и неподвижной фазе тарелки. В соответствии с этим обозначением уравнение материального баланса принимает простой вид

$$(c_{n-1}-c_n)\,dV = v_э\,dc_n \tag{55а}$$

или

$$\frac{dc_n}{c_{n-1}-c_n} = \frac{dV}{v_э} \tag{55б}$$

Целесообразно ввести относительные единицы концентрации

$$y_n = \frac{c_n}{c_0}; \qquad dy_n = \frac{dc_n}{c_0} \tag{58}$$

(где c_0 — концентрация газа на первой тарелке) и относительные единицы объема газа

$$\beta = \frac{V}{v_э}; \qquad d\beta = \frac{dV}{v_э} \tag{59}$$

Рис. 16. Схема прохождения газовой смеси через серию последовательных ступеней (тарелок).

где V — весь объем газа, прошедший (толчками) через колонку. При введении этих обозначений уравнение (55б) принимает вид:

$$\frac{dy_n}{y_{n-1}-y_n} = d\beta \tag{60}$$

где все величины являются безразмерными.

Для решения этого дифференциального уравнения надо принять во внимание начальные условия:

$$\left.\begin{aligned} y_1 = y_2 = \ \dots\ = y_n = 0 \quad &\text{при} \quad \beta = 0 \\ \text{и} \qquad \beta_0 \ll \beta& \end{aligned}\right\} \tag{61}$$

где $\beta_0 = \dfrac{V_0}{v_э}$, причем V_0 — введенный в колонку объем газа, содержавший данный компонент (объем чистого газа-носителя, вошедшего после этого в колонку толчками, составляет $V-V_0$).

При этих начальных условиях решением дифференциального уравнения материального баланса (60) является уравнение

$$y_n = \frac{e^{-\beta}\beta^n}{n!} \qquad (62)$$

которое при $\beta > 100$ с достаточной точностью выражается *уравнением Гаусса* следующего вида:

$$y_n \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} e^{-(\beta-n)^2/2n} \qquad (63)$$

это уравнение является ***уравнением хроматографической кривой***.

Максимуму этой кривой отвечает условие

$$\frac{dy_n}{d\beta} = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \left(-\frac{\beta - n}{n}\right) e^{-(\beta-n)^2/2n} = 0 \qquad (64)$$

из которого получаем, что при максимальном y_n

$$\beta = n \qquad (65)$$

Следовательно

$$y_{n\,(\text{макс})} = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \qquad (66)$$

С помощью этой величины удобно отнести концентрацию компонента в газе c не к начальной концентрации c_0 [см. выражение (58)], а к максимальной концентрации на хроматографической кривой $c_{\text{макс}}$. Деля уравнение (63) на уравнение (66) и переходя от y к c, получаем уравнение хроматографической кривой в следующей простой форме:

$$\frac{c}{c_{\text{макс}}} = e^{-(\beta-n)^2/2n} \qquad (67)$$

Точки перегиба кривой Гаусса найдем, приравнивая нулю вторую производную y_n по β. Из уравнения (64) находим:

$$\frac{d^2 y_n}{d\beta^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \left[\left(\frac{n-\beta}{n}\right)^2 - \frac{1}{n}\right] e^{-\frac{(\beta-n)^2}{2n}} = 0 \qquad (68)$$

откуда $\left(\frac{n-\beta}{n}\right)^2 = \frac{1}{n}$ или $n - \beta = \sqrt{n}$. Следовательно, абсциссы точек перегиба будут

$$\beta_1 = n - \sqrt{n} \quad \text{и} \quad \beta_2 = n + \sqrt{n} \qquad (69)$$

Ординаты точек перегиба найдем, подставляя в уравнение хроматографической кривой (67) значение $\beta = n \pm \sqrt{n}$:

$$\frac{c}{c_{\text{макс}}} = e^{-(n \pm \sqrt{n} - n)^2/2n} = e^{-\frac{1}{2}} = 0{,}607 \qquad (70)$$

Отрезки, отсекаемые на оси β касательными к хроматографической кривой в точках перегиба, равны $2\sqrt{n}$. На рис. 17 показана хроматографическая кривая с максимумом при $\beta = n$. На высоте 0,607 от максимальной она имеет точки перегиба и ширина полосы на этой высоте составляет в соответствии с выражением (69) $2\sqrt{n}$, а полуширина $\Delta_1 = \sqrt{n}$. На половинной высоте ширина полосы составляет $2{,}36\sqrt{n}$, а полуширина $\Delta_2 = 1{,}18\sqrt{n}$, и, наконец, отрезок на оси абсцисс между точками пересечения этой оси касательными к хроматографической кривой в точках ее перегиба составляет $4\sqrt{n}$, а соответствующая полуширина $\Delta_3 = 2\sqrt{n}$.

Эти выражения позволяют найти весьма важную величину — число эффективных теоретических тарелок, определив положение максимума хроматографической полосы и характеристику ее размывания, выражаемую **шириной полосы** на разных высотах. В соответствии с выражением (59)

$$n = \beta_{(c = c_{\text{макс}})} = \frac{V_R}{v_э} \quad \text{или} \quad V_R = n v_э \qquad (71)$$

где V_R — объем газа-носителя, протекающий через колонку к моменту прохождения у ее выхода максимума полосы (т. е. объем удерживания при нулевом перепаде давления). На соответствующих высотах полуширина хроматографических полос в единицах объема газа выражается следующими формулами:

$$\left.\begin{aligned} \Delta_1 V &= v_э \sqrt{n} \\ \Delta_2 V &= 1{,}18 v_э \sqrt{n} \\ \Delta_3 V &= 2 v_э \sqrt{n} \end{aligned}\right\} \qquad (72)$$

Из выражений (71) и (72) следует, что

$$n = \left(\frac{V_R}{\Delta_1 V}\right)^2 = \left(\frac{1{,}18 V_R}{\Delta_2 V}\right)^2 = \left(\frac{2V_R}{\Delta_3 V}\right)^2 \qquad (73)$$

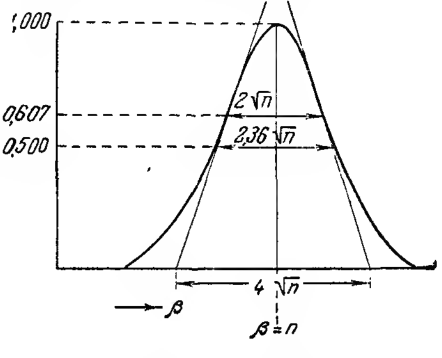


Рис. 17. Форма хроматографической полосы (теория тарелок).

Таким образом, зная удерживаемый объем и ширину или полуширину хроматографической полосы, например полуширину на половине высоты $\Delta_2 V$, можно найти *число эквивалентных теоретических тарелок колонки*.

Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ)

$$H = \frac{l}{n} \qquad (74)$$

в частности

$$H = l\left(\frac{\Delta_3 V}{2V_R}\right)^2 \qquad (75)$$

откуда видно, что ВЭТТ увеличивается при увеличении размывания полосы, т. е. размывание ведет к ухудшению работы колонки *.

Полезным показателем работы газо-хроматографической колонки является *критерий разделения*

$$k = \frac{V_{R2} - V_{R1}}{(\Delta_3 V)_2 + (\Delta_3 V)_1} \qquad (76)$$

* Отметим, что ВЭТТ относится не к фактически работающей колонке, но к ступенчатой колонке, по своим результатам эквивалентной работающей хроматографической колонке.

где $V_{R,2}-V_{R,1}$ — разность положений максимумов полос разделяемых компонентов 1 и 2, а $(\Delta_3 V)_2$ и $(\Delta_3 V)_1$ — полуширина (на нулевой высоте) соответствующих полос (иногда используют полуширины на половине высоты).

Так как по определению (57) $v_э = v + v_a K \approx v_a K$, то

$$V_{R2} - V_{R1} = n(v_{э2} - v_{э1}) \approx n v_a (K_2 - K_1)$$

и

$$(\Delta_3 V)_2 + (\Delta_3 V)_1 \approx 2 v_a \sqrt{n} (K_2 + K_1)$$

поэтому критерий разделения

$$k = \frac{\sqrt{n}}{2} \cdot \frac{K_2 - K_1}{K_2 + K_1} \qquad (77)$$

где K_1 и K_2 — константы равновесия изотерм распределения Генри для компонентов 1 и 2. Из выражения (76) видно, что при хорошем разделении критерий разделения $k \geqslant 1$.

Если обозначить $K_2/K_1 = \eta$, то

$$k = \frac{\sqrt{n}}{2} \cdot \frac{\eta - 1}{\eta + 1} \qquad (77а)$$

Если $\eta = 2$, то $k \approx 0{,}16\sqrt{n}$ и при $n = 100$ $k \approx 1{,}7$, т. е. полосы разойдутся, а если $\eta = 1{,}1$, то $k \approx 0{,}025\sqrt{n}$ и при том же $n = 100$ $k \approx 0{,}25$, т. е. полосы не разойдутся. Отсюда видно, что критерий разделения быстро падает при сближении констант Генри для разделяемых компонентов. Для хорошего разделения в последнем примере (при $\eta = 1{,}1$) потребуется колонка с гораздо большим числом тарелок; например, при $n = 10\,000$ величина $k \approx 2{,}5$, т. е. те же компоненты хорошо разделятся.

§ 6. Диффузионное и кинетическое размывание хроматографических полос. Зависимость эффективности газохроматографической колонки от скорости газа

В теории тарелок реальный непрерывный хроматографический процесс был заменен эквивалентным по результатам идеальным равновесным периодическим процессом, при котором размывание полосы компонента в газе-носителе вызывалось последовательной серией равновесных распределений этого компонента между подвижной газовой и неподвижной твердой или жидкой фазами на отдельных ступенях колонки. В начале предыдущего параграфа (см. стр. 539) было отмечено, что физические причины размывания хроматографической полосы различны: они связаны как с процессами диффузии в движущемся газе и в порах адсорбента или носителя, так и со сложными процессами массообмена между газом и неподвижной фазой. Удобно, однако, описать все эти процессы единообразно как процессы диффузии, приписывая и процессу массообмена эквивалентный по результатам процесс диффузии с соответствующим эффективным коэффициентом диффузии. Это позволяет представить суммарный процесс размывания хроматографической полосы как процесс, эквивалентный процессу диффузии с эффективным коэффициентом диффузии, равным сумме эффективных коэффициентов диффузии отдельных его стадий. После этого для нахождения формы хроматографической полосы можно воспользоваться известным уравнением молекулярной диффузии, введя в него этот суммарный эффективный коэффициент.

Рассмотрим теперь схематически и приближенно следующие процессы в реальной неравновесной хроматографической колонке.

Продольная диффузия в газе. Молекулы интересующего нас компонента газовой фазы, увлекаемые потоком газа вдоль колонки, вместе с тем двигаются хаотически во всех направлениях. Их движение в направлении, перпендикулярном оси колонки, не приводит к размыванию полосы, но их хаотическое движение вдоль потока (вперед и назад) способствует размыванию полосы.

За время τ вследствие диффузии молекула смещается на расстояние Δ, которое связано со временем τ уравнением Эйнштейна:

$$\Delta^2 = 2D\tau \qquad (78)$$

где D — коэффициент молекулярной диффузии в газе. В случае колонки с насадкой коэффициент продольной диффузии $D_п$ отличается от коэффициента свободной молекулярной диффузии D вследствие того, что путь между зернами является извилистым. Это учитывают, вводя множитель γ:

$$D_п = \gamma D \qquad (79)$$

причем коэффициент «извилистости» γ зависит от размеров и формы зерен и их упаковки.

Омывание зерен насадки («вихревая» диффузия)*. Движение потока газа через колонку с насадкой происходит так, что зерна насадки хотя бы частично омываются этим потоком и даже при медленном ламинарном движении это приводит к «завихрениям» потока газа вокруг зерен насадки, что также ведет к размыванию полосы. Поток движется около зерна диаметром $d_з$ в течение времени, равного приблизительно $\frac{d_з}{u}$, где u — линейная скорость газа. В соответствии с уравнением Эйнштейна (78) квадрат смещения, вызываемого омыванием зерен газом и близкого по величине к диаметру зерен $d_з$, т. е. $d_з^2$, пропорционален коэффициенту «вихревой» диффузии и времени $d_з/u$:

$$d_з^2 \sim D_в \frac{d_з}{u} \qquad (80)$$

Отсюда

$$D_в \sim d_з u = \lambda\, d_з u \qquad (80а)$$

где λ — коэффициент пропорциональности, не зависящий от скорости u газа. Таким образом, в отличие от коэффициента продольной диффузии $D_п$ коэффициент «вихревой» диффузии $D_в$ зависит от скорости u газа; а именно пропорционален этой скорости.

Массообмен с неподвижной фазой. Если для упрощения пренебречь процессами диффузии в порах зерен насадки (так называемой внутренней диффузией), что справедливо для крупнопористых адсорбентов и носителей, то надо все же еще учесть, что в реальном процессе адсорбция и десорбция на поверхности неподвижной фазы происходят с конечной скоростью, т. е. в течение некоторого, причем разного времени. Это также ведет к размыванию полосы. Простейшее уравнение кинетики массообмена газа с неподвижной фазой имеет вид:

$$-\frac{dc}{dt} = kc \qquad (81)$$

где c — концентрация в газовой фазе, t — время, а k — константа скорости массообмена. Интегрирование этого уравнения дает

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} \qquad (82)$$

где c_0 — начальная концентрация для $t = 0$. Из этого выражения видно, что $1/k$ представляет время, в течение которого концентрация изменяется в e раз.

* Принятый в литературе термин «вихревая» диффузия неудачен; его не следует смешивать с образованием вихрей при быстром турбулентном течении газа.

35 Зак. 1505

В течение этого времени при линейной скорости потока газа u молекулы данного компонента (не участвующие в обмене с неподвижной фазой) переместятся в потоке газа на расстояние

$$\Delta \approx \frac{1}{k} u \tag{83}$$

что и вызывает размывание полосы за счет конечной кинетики массообмена.

Это смещение Δ удобно представить также как некоторый диффузионный процесс (эквивалентный по результатам фактическому процессу массообмена) с коэффициентом «диффузии массообмена» $D_м$. В соответствии с уравнением Эйнштейна (78) для смещения в этом процессе за время $1/k$ получаем:

$$\Delta^2 = 2D_м \frac{1}{k} \tag{84}$$

Учитывая выражение (83), отсюда получаем:

$$\frac{u^2}{k} = 2D_м$$

или

$$D_м = \delta u^2 \tag{85}$$

где δ — коэффициент пропорциональности, зависящий от константы скорости массообмена (и толщины пленки неподвижной жидкости), но не зависящий от скорости газа. Следовательно, коэффициент диффузии, эквивалентной массообмену с неподвижной фазой, пропорционален квадрату линейной скорости потока газа. В случае газо-жидкостной хроматографии массообмен включает процессы адсорбции на поверхности жидкости, проникновения через поверхность, диффузии в толщу пленки жидкости, адсорбции на поверхности носителя и соответствующие обратные процессы перехода в газовую фазу. Влияние всех этих процессов отражает эффективный коэффициент $D_м$.

Таким образом, сложные процессы в колонке мы характеризовали тремя коэффициентами диффузии — продольной ($D_п$), вихревой ($D_в$) и эквивалентной задержке массообмена ($D_м$). *Коэффициент общей эффективной диффузии* равен:

$$D_э = D_п + D_в + D_м \tag{86}$$

Подставив сюда значения $D_п$ из выражения (79), $D_в$ из выражения (80а) и $D_м$ из выражения (85), получаем

$$D_э = \gamma D + \lambda\, d_з u + \delta u^2 \tag{87}$$

Это уравнение показывает, что коэффициент эффективной диффузии является сложной функцией линейной скорости потока газа.

Теперь можно учесть влияние эффективной диффузии на размывание хроматографической полосы и получить соответствующее уравнение хроматографической кривой $c = f(x, t)$, где c — концентрация компонента в газе, x — расстояние от входа в колонку, а t — время.

Дифференциальное уравнение Фика для молекулярной диффузии имеет вид:

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \tag{88}$$

Интегрирование этого дифференциального уравнения приводит к кривой Гаусса:

$$\frac{c}{c_{макс}} = e^{-\frac{(\Delta x)^2}{4Dt}} \tag{89}$$

где c — концентрация, соответствующая значениям x и t в данной точке кривой размывания $c = f(x, t)$, $c_{макс}$ — значение концентрации c в максимуме кривой размывания, а Δx — полуширина этой кривой на высоте, равной $c/c_{макс}$.

Как мы видели, в газохроматографической колонке, кроме молекулярной диффузии вдоль потока газа, происходят еще процессы переноса молекул интересующего нас компонента со струями газа, омывающими зерна насадки (вихревая диффузия), и процессы массообмена с неподвижной фазой. Выше было показано, что все эти процессы вместе можно описать как эффективную диффузию с коэффициентом $D_э$. Это дает нам возможность использовать для кривой размывания $c = f(x, t)$ интеграл уравнения диффузии, т. е. формулу Гаусса (89), введя в нее вместо коэффициента молекулярной диффузии D коэффициент эффективной диффузии $D_э$ и член $1/(1+\sigma K)$, учитывающий долю молекул компонента, находящихся в газовой фазе:

$$\frac{c}{c_{макс}} = e^{-\frac{(\Delta x)^2 (1+\sigma K)}{4D_э t}} \tag{89а}$$

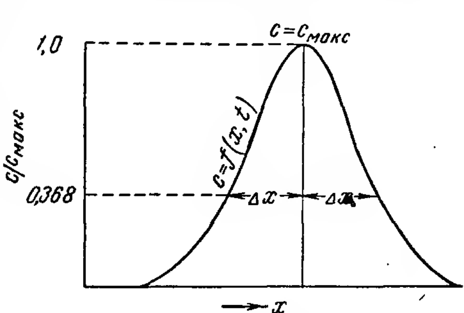


Рис. 18. Форма хроматографической полосы (теория диффузии):
Δx — полуширина полосы на высоте $c/c_{макс} = e^{-1} = 0{,}368$.

Это уравнение Гаусса, где Δx — значение смещения относительно среднего значения x (при $c = c_{макс}$), т. е. величина полуширины полосы, для которой определяется значение c (см. рис. 18), а t — время, прошедшее от начала впуска пробы у входа в колонку до появления концентрации c на расстоянии $x \pm \Delta x$. Простую связь между Δx, $D_э$ и t можно найти из уравнения кривой Гаусса (89а) на высоте этой кривой $c/c_{макс} = e^{-1} = 0{,}368$. На этой высоте $\frac{(\Delta x)^2 (1+\sigma K)}{4D_э t} = 1$, откуда

$$\Delta x = 2\sqrt{\frac{D_э t}{1+\sigma K}} \tag{90}$$

Выразим эту полуширину полосы (на высоте $e^{-1} = 0{,}368$) в единицах объема газа. Для этого Δx надо умножить на свободное поперечное сечение колонки S_g:

$$\Delta V = S_g\, \Delta x = 2S_g \sqrt{\frac{D_э t}{1+\sigma K}} \tag{91}$$

Время появления концентрации c у выхода из колонки длиной l при средней линейной скорости газового потока, равной u, составляет [см. уравнение (15)]:

$$t = \frac{l}{u}(1+\sigma K) \tag{92}$$

Таким образом

$$\Delta V = 2S_g \sqrt{\frac{D_э l}{u}} \tag{93}$$

Отсюда видно, что полуширина хроматографической полосы зависит от скорости газа.

Обратим теперь внимание на то, что теория эффективной диффузии и массообмена приводит к тому же виду уравнения хроматографической полосы (89),

что и теория тарелок [см. уравнение (67)], т. е. к уравнению Гаусса. Это позволяет легко связать друг с другом эти теории и выразить основную величину, применяемую в теории тарелок, — высоту, эквивалентную теоретической тарелке H через эффективный коэффициент диффузии $D_э$, а следовательно, через скорость u газа. Действительно, из уравнения (67) теории тарелок следует, что на высоте хроматографической кривой $c=f(\beta)$, равной $e^{-1}=0{,}368$

$$\beta - n = \sqrt{2n} \quad (94)$$

или

$$\Delta V_R = v_э \sqrt{2n} \quad (94а)$$

где $v_э$ — эффективный объем тарелки.

Приравнивая выражения для полуширины полосы (выраженной в одинаковых единицах объема) из теории тарелок [уравнение (94а)] и из теории эффективной диффузии [уравнение (93)], получаем:

$$v_э \sqrt{2n} = 2S_g \sqrt{\frac{D_э l}{u}} \quad (95)$$

Следовательно

$$n v_э^2 = 2S_g^2 \frac{D_э l}{u} \quad (95а)$$

Но $S_g l = V$, а по определению (59) в теории тарелок при $\beta=n$ величина $\frac{V}{v_э}=n$, поэтому при умножении и делении правой части уравнения (95а) на величину l и умножении обеих частей уравнения на n получаем:

$$1 = \frac{2D_э}{u} \cdot \frac{n}{l} = \frac{2D_э}{uH} \quad (96)$$

где $H = \frac{l}{n}$ — высота, эквивалентная теоретической тарелке. Отсюда

$$H = \frac{2D_э}{u} \quad (97)$$

Подставив в это уравнение значение $D_э$ из уравнения (87), получим *уравнение ван Димтера*:

$$H = 2\lambda d + \frac{2\gamma D}{u} + 2\delta u \quad (98)$$

связывающее величину H с линейной скоростью газа u в колонке. Обозначая константы

$$2\lambda d_з = A \quad (99)$$

и

$$2\gamma D = B \quad (100)$$

$$2\delta = C \quad (101)$$

получаем это уравнение в форме, обычно применяемой для анализа работы газо-хроматографических колонок:

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu \quad (102)$$

В двух предельных случаях уравнение ван Димтера (102) приближается к линейному виду; а именно при очень больших скоростях u газа:

$$H \approx A + Cu \quad (103)$$

и при очень малых значениях u:

$$H \approx A + \frac{B}{u} \quad (104)$$

На рис. 19 показаны соответствующие уравнению ван Димтера графики, выражающие зависимости $H=f(u)$ и $H=f(1/u)$; это кривые с минимумом величины H. Таким образом, имеется некоторая оптимальная скорость газа, при которой значение H становится наименьшим, т. е. эффективность колонки наибольшей. Наиболее выгодно выбрать такой режим работы колонки (такую скорость газа), при котором высота, эквивалентная теоретической тарелке H близка к минимальной и лишь слабо увеличивается с изменением скорости газа *.

Размывание хроматографических полос обусловлено также диффузией из движущегося газа в поры адсорбента или носителя, т. е. внутренней диффузией. Этот вид размывания полос можно уменьшить, применяя зерна с резко увеличенным размером пор. Большие преимущества дает применение не сплошь пористых зерен, а пористых лишь с поверхности (на небольшую регулируемую глубину). На рис. 20 показаны примеры разделения одной и той же смеси на одинаковых колонках, заполненных насквозь пористыми и лишь поверхностно-пористыми стеклянными зернами. Из рисунка видно, что быстрейшее и более четкое разделение получается при применении поверхностно-пористых стекол.

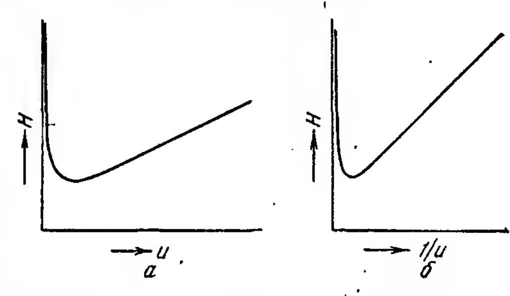


Рис. 19. Графики уравнения ван Димтера; *а* — $H=f(u)$; *б* — $H=f(1/u)$.

В капиллярных колонках без насадки «вихревая» диффузия отсутствует, так как в капилляре нет препятствий для движения потока газа-носителя только вдоль капилляра, поэтому в формуле (87) коэффициент $\lambda=0$, а коэффициент $\gamma=1$. Однако в капилляре скорость газа изменяется от оси капилляра к поверхности его стенок. Для упрощенного учета этого фактора можно принять, что во внутренней части капилляра газ протекает с некоторой определенной скоростью, а часть газа, примыкающая к стенкам капилляра, остается неподвижной. При этом возникает диффузия между движущейся газовой фазой и неподвижным слоем газа у стенки (так называемая динамическая диффузия). Это приводит к тому, что молекулы в движущемся газе опережают молекулы, задерживающиеся в неподвижной пленке газа у стенок, что вызывает дополнительное размывание хроматографической полосы. Это размывание уменьшается с увеличением коэффициента молекулярной диффузии, при котором облегчается обмен молекулами между движущейся частью газа и неподвижной его частью у стенок. Существенно, что размывание, обусловленное такой динамической диффузией, зависит от скорости газа. С увеличением скорости газа размывание возрастает, так как чем больше скорость потока, тем больше отставание от него молекул, попавших в неподвижный слой газа у стенок капилляра.

Рассмотрим приближенно зависимость соответствующего коэффициента динамической диффузии $D_д$ от скорости потока газа.

Оценим прежде всего время τ, в течение которого молекулы смогут продиффундировать из центральных частей капилляра к границе между движущейся частью газа и неподвижной его пленкой у стенок капилляра. Соответствующий

* Следует, однако, иметь в виду, что во всех этих рассуждениях принималось, что скорость газа вдоль колонки постоянна; в действительности это не так, и при больших перепадах давления некоторые части колонки могут оказаться в менее благоприятном режиме по сравнению с другими ее частями.

диффузионный путь — величина блуждания молекулы, пропорционален диаметру капилляра $d_к$. Таким образом, в соответствии с уравнением Эйнштейна (78)

$$\tau \sim \frac{d_к^2}{D} \tag{105}$$

где D — коэффициент молекулярной диффузии в газе.

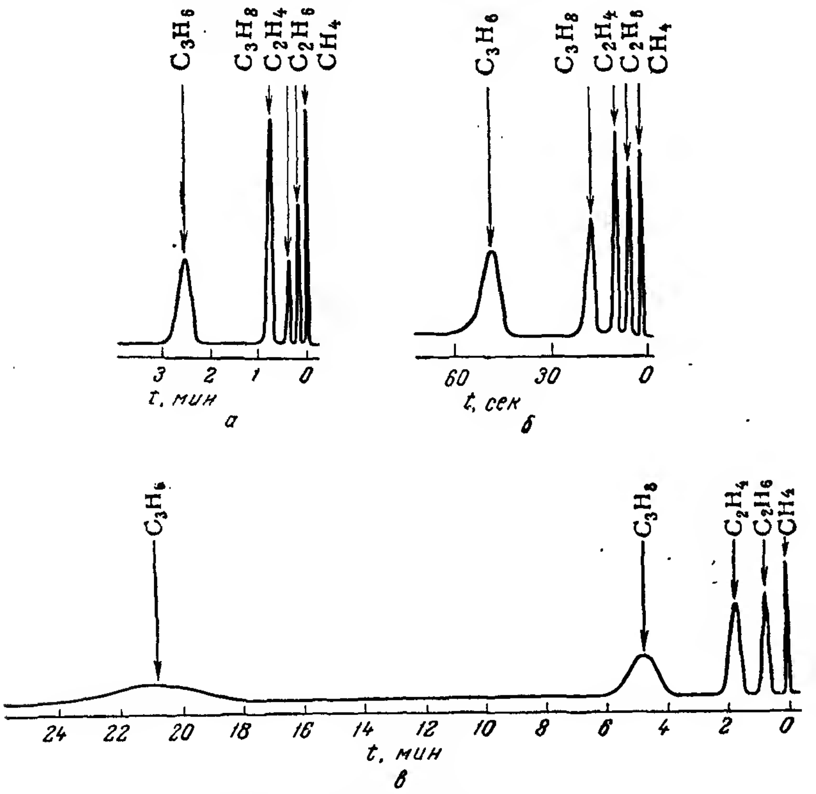


Рис. 20. Хроматограммы смеси углеводородов на колонке, заполненной стеклом с поверхностно-пористыми зернами (*а* и *б*) и насквозь пористыми зернами (*в*).

Скорость газа-носителя (водорода) в колонках *а* и *в* равна 7 *см/сек*, а в колонке *б* (экспресс-анализ) — 20 *см/сек*.

За это время τ молекулы в движущемся газе сместятся вдоль его потока на расстояние $\Delta_д$, очевидно пропорциональное времени τ и скорости и движущегося газа:

$$\Delta_д \sim \tau u \tag{106}$$

Это смещение $\Delta_д$ можно связать далее с происходящей в то же время τ диффузией молекул газа через границу между подвижным газом и неподвижной его пленкой у стенок капилляра. Это можно сделать также с помощью уравнения

Эйнштейна, введя соответствующий этому процессу коэффициент динамической диффузии $D_д$:

$$\Delta_д^2 \sim D_д \tau \tag{107}$$

Определяя $\Delta_д^2$ из выражения (106) и подставляя в уравнение (107), получаем связь между коэффициентом динамической диффузии $D_д$ и скоростью газа u:

$$D_д \sim \tau u^2 \tag{108}$$

а подставляя в уравнение (108) значение τ из выражения (105), получаем связь $D_д$ также и с диаметром капилляра:

$$D_д \sim \frac{d_к^2 u^2}{D} = k\,\frac{d_к^2 u^2}{D} \tag{109}$$

Следовательно, коэффициент динамической диффузии в капиллярной колонке пропорционален квадрату диаметра колонки и квадрату линейной скорости газа.

В выражение для общего коэффициента эффективной диффузии $D_{э,\,кап}$ в капиллярной колонке нужно ввести член D для продольной диффузии [в этом случае, как отмечено выше, $\gamma=1$, см. выражение (79)], член $D_д$ для динамической диффузии и, как и для колонки с насадкой, член $D_м$ для диффузии, эквивалентной задержке массообмена газа с неподвижной фазой:

$$D_{э,\,кап} = D + D_д + D_м = D + k\,\frac{d_к^2 u^2}{D} + \delta u^2 = D + \left(\frac{k d_к^2}{D} + \delta\right) u^2 \tag{110}$$

Таким образом, коэффициент эффективной диффузии в капиллярной колонке линейно зависит от квадрата скорости потока газа и квадрата диаметра капилляра.

Подставив это выражение для коэффициента эффективной диффузии в выражение (97), получим:

$$H = \frac{2D}{u} + 2\left(\frac{k d_к^2}{D} + \delta\right) u \tag{111}$$

или

$$H = \frac{B_к}{u} + C_к u \tag{112}$$

где $B_к$ и $C_к$ — соответствующие (не зависящие от скорости газа) константы, характерные для капиллярной колонки. Это уравнение аналогично уравнению ван Димтера (102), но ввиду отсутствия насадки (следовательно, и омывания ее зерен током газа), оно не содержит члена A, не зависящего от скорости газа.

Очевидно, что и для капиллярных колонок имеется оптимальная скорость газа, при которой значение H минимально. Отметим также, что размывание хроматографической полосы, характеризуемое величинами $D_{э,\,кап}$ и H, быстро растет с ростом диаметра капилляра. Однако слишком сильное сужение капилляра при том же перепаде давления газа в капилляре приводит к резкому снижению скорости газа u, вследствие чего увеличивается значение H [ввиду роста члена $B_к/u$ в уравнении (112)]. Кроме этого, снижение скорости u ведет к нежелательному увеличению времени анализа. Наряду с этим, с уменьшением диаметра колонки адсорбирующая поверхность стенок или количество нанесенной жидкости (при сохранении толщины ее пленки) сокращается. Поэтому максимальная нагрузка колонки (т. е. величина вводимой в колонку пробы) должна быть сильно уменьшена, а это влечет за собой большие трудности, связанные

с быстрой и точной дозировкой малых проб у входа и детектированием малых концентраций компонентов у выхода из колонки. Поэтому выбирается некоторый оптимальный диаметр капиллярной колонки около 0,3 *мм*.

§ 7. Применение газовой хроматографии к исследованию изотерм адсорбции и активностей растворов

Газовая хроматография не только быстрый и точный метод анализа и контроля состава сложных смесей, но и быстрый метод физико-химического исследования адсорбции на поверхности раздела газ—твердое тело и газ—нерастворяющая жидкость, а также исследования растворов газов или паров в жидкостях. В этой главе мы уже рассматривали (§ 3 и 4) некоторые примеры таких физико-химических исследований, а именно способы определения из хроматографических данных: констант равновесий изотерм распределения Генри (адсорбции и растворения), теплот адсорбции и растворения в области применимости уравнения Генри и, наконец, удельной поверхности крупнопористых и непористых адсорбентов по известному значению абсолютного удерживаемого объема $V_{R,s}$ для адсорбента той же природы и близкой геометрической структуры (см. стр. 525 сл., 538 сл.).

В этом параграфе мы рассмотрим несколько более детально теорию *неидеальной*, но еще *равновесной газовой хроматографии*, т. е. случай искривленных, не подчиняющихся уравнению Генри равновесных изотерм адсорбции или растворения, которые выше (см. стр. 521 сл.) были рассмотрены только качественно. В предыдущем параграфе было показано (стр. 549), что, выбирая оптимальную скорость газа-носителя в колонке вблизи минимума кривой ван Димтера, можно значительно уменьшить диффузионное и кинетическое размывание хроматографической полосы, т. е. приблизиться к предельному случаю равновесной хроматографии. В этом же направлении влияет соответствующее геометрическое и химическое модифицирование адсорбентов и носителей. Поэтому мы рассмотрим теперь искажения хроматографической полосы в рамках теории равновесной хроматографии, предполагая, что в соответствующих газо-хроматографических опытах соблюдены условия, практически устраняющие диффузионное и кинетическое размывания хроматографической полосы. В этих условиях исследование искажений хроматографической полосы позволяет получить сведения об изотермах адсорбции или растворимости и о многих других важных термодинамических свойствах адсорбционных систем и растворов.

Условиям равновесной, но не идеальной хроматографии отвечает дифференциальное уравнение материального баланса (8), рассмотренное в § 3, с соответствующими поправками на перепад давления газа вдоль колонки, рассмотренными в § 4 этой главы. В соответствии с этим мы будем исходить из уравнения (18) для

удерживаемого объема, в котором вместо константы равновесия изотермы Генри K в общем случае сохраним производную dc_a/dc [см. уравнение (8)], величина которой зависит от концентрации (см. стр. 521, 522):

$$\frac{dc_a}{dc} = \frac{V_R(c)}{V_a} \tag{113}$$

где $V_R(c)$ — удерживаемый объем до выхода концентрации c, а V_a — объем адсорбционного слоя или неподвижной жидкости во всей колонке. Отсюда

$$c_a = \frac{1}{V_a}\int_0^c V_R(c)\,dc \tag{114}$$

Обычно в исследованиях адсорбции не пользуются концентрацией c_a в объеме поверхностного слоя, но выражают величину адсорбции количеством адсорбированного вещества a (на единицу массы адсорбента) или α (на единицу его поверхности). В исследованиях растворов обычно пользуются мольными долями, к которым так же легко перейти, зная общее количество растворенного вещества a на единицу массы неподвижной жидкости. Поэтому перейдем от величины c_a к величине a по уравнению (21): $a = V_a c_a/m$.

Подставив сюда выражение (114) для c_a, получим

$$a = \frac{1}{m}\int_0^c V_R(c)\,dc \tag{115}$$

что позволяет найти величины a для разных значений c (или $p = cRT$), т. е. изотерму адсорбции или растворимости.

Подставив в это уравнение значение удерживаемого объема V_R, выраженное через измеряемые в хроматографическом опыте величины [см. уравнение (54)], и вынося за знак интеграла постоянные величины, получим:

$$a = \frac{w_{изм} p_{изм} T f}{m p_0 T_{изм}} \int_0^c t_{R_{изм}}(c)\,dc \tag{116}$$

где $t_{R_{изм}}(c)$ — измеренное от момента выхода газа-носителя время удерживания концентрации c интересующего нас компонента *.

* В газо-хроматографических опытах обычно автоматически записываются показания детектора на движущейся ленте, поэтому вместо $t_{R(изм)}$ подставляют в уравнение (116) отношения расстояния x на ленте (между выходом соответствующей порции газа-носителя и выходом концентрации c) к скорости движения ленты. Переход от высоты z, записанной самописцем хроматографической кривой, к концентрации в газовой фазе c производится умножением этой высоты на определяемый отдельно калибровочный множитель.

Таким образом, находятся точки изотермы адсорбции $a=f_1(c)$ или $a=f_2(p)$ газо-хроматографическим методом.

На рис. 21 показаны способы графического интегрирования хроматографических кривых, а также вычисленные из них изотермы адсорбции для двух характерных примеров влияния кривизны изотермы на форму хроматографической кривой. Из рис. 21, *а* видно, что приращения интеграла, равные приблизительно произведениям $x(z)\Delta z$ (показаны заштрихованными трапециями), приходящиеся на одно и то же увеличение высоты хроматограммы, Δz, в случае хроматограммы с острым фронтом уменьшаются с увеличением высоты z. Соответственно рост адсорбции с повышением концентрации замедляется, что соответствует приведенной на этом же рисунке выпуклой изотерме адсорбции или растворимости (см. стр. 522). Из рисунка 21, *б* следует, что в случае хроматограмм с растянутым фронтом соответствующие приращения интеграла $x(z)\Delta z$ увеличиваются с ростом высоты z, что соответствует вогнутой изотерме.

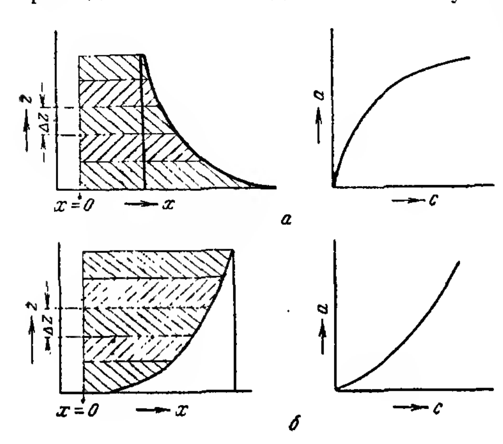


Рис. 21. Графическое интегрирование хроматографических кривых:

а — пик с острым фронтом и растянутой задней границей; *б* — пик с растянутым фронтом и острой задней границей.
Справа — вычисленные изотермы адсорбции.

Напомним, что приведенные рассуждения относятся хотя и к неидеальной, но к равновесной хроматографии, что предполагает отсутствие нетермодинамического (диффузионного и кинетического) размывания и искажения хроматографической полосы, т. е. образование совершенно вертикального переднего фронта в случае изотермы адсорбции, обращенной вогнутостью к оси концентраций, или совершенно вертикального заднего фронта в случае изотермы, обращенной выпуклостью к оси концентраций.

Получив с помощью уравнения (116) изотерму адсорбции, можно ее обработать рассмотренными в главах XVI, XVII и XIX способами и получить, например, методом БЭТ (см. стр. 425) емкость плотного монослоя и величину удельной поверхности адсорбента, а также получить изменение химического потенциала исследуемого вещества при адсорбции, откуда можно вычислить зависимость коэффициента активности адсорбата от заполнения поверхности. Из серии хроматограмм, определенных при разных

температурах, можно получить соответствующую серию изотерм адсорбции и определить из них зависимость дифференциальной теплоты адсорбции от заполнения поверхности; дифференциальные энтропии и другие термодинамические характеристики адсорбции при разных заполнениях. Результаты таких газо-хроматографических исследований при благоприятных условиях опыта близки к результатам статических методов.

Газо-хроматографический метод имеет еще и то преимущество, что с его помощью гораздо легче исследовать термодинамику адсорбции в широком интервале температур.

Газо-хроматографическое исследование растворения газов и паров в неподвижных жидкостях позволяет легко и очень точно (точнее, чем в статических методах) определить коэффициенты активности растворов. Рассмотрим здесь простейший пример определения предельного (при малых концентрациях) значения коэффициента активности данного летучего компонента, растворимого в неподвижной жидкости, путем исследования отклонения реальной кривой равновесия газ — раствор от закона Рауля. Согласно закону Рауля давление p пара данного компонента над раствором равно:

$$p = x_{ж} p_0 \tag{117}$$

где p_0 — давление пара чистого компонента в жидком состоянии; $x_{ж}$ — его мольная доля в растворе.

В зависимости от природы растворяющегося пара и растворителя могут быть растворы как с положительными, так и с отрицательными отклонениями от закона Рауля (см. стр. 180). Уравнение этих кривых имеет вид:

$$p = \gamma x_{ж} p_0 \tag{118}$$

где γ — коэффициент активности интересующего нас компонента в растворе. При $x_{ж} \to 0$, т. е. для предельно разбавленных растворов (см. стр. 179), во всех случаях $p \to 0$, причем в области малых значений $x_{ж}$ и p справедливо уравнение изотермы растворимости Генри:

$$p = \gamma_0 x_{ж} p_0 = K x_{ж} \tag{119}$$

где γ_0 — предельное значение коэффициента активности в области малых концентраций раствора, а K — константа уравнения изотермы растворимости Генри. Для определения константы K из газо-хроматографических данных (см. стр. 525 сл.) находят значение удельного удерживаемого объема $V_{R,\,m\ (\text{газ–жидкость})}$ и по уравнению (20) получают значение $K=\delta V_{R,\,m\ (\text{газ–жидкость})}$. Вместе с тем константа изотермы растворимости Генри по определению

$$K \equiv \frac{c_a}{c} = \frac{n_{ж} x_{ж}}{n_{г} x_{г}} \tag{120}$$

где $n_ж$ и $n_г$ — общие числа молей в единице объема жидкости и газа соответственно, а $x_г$ — мольная доля данного компонента в газе.

Так как $n_г x_г = \frac{x_г P}{RT} = \frac{p}{RT}$, где P — общее давление газа, p — парциальное давление в газе данного компонента [по уравнению изотермы растворимости Генри (119) эта величина $p=\gamma_0 x_ж p_0$], а T — температура колонки, то

$$K = \frac{n_ж RT}{\gamma_0 p_0} \tag{120а}$$

Поскольку далее $n_ж$ — число молей в единице объема раствора, то для разбавленного раствора $n_ж \approx \frac{\delta}{M}$, где δ и M — плотность и молекулярный вес растворителя, т. е. неподвижной жидкости в колонке. Таким образом

$$K = \frac{\delta RT}{\gamma_0 p_0 M} \tag{120б}$$

или

$$V_{R,\,m\,(\text{газ—жидкость})} = \frac{RT}{\gamma_0 p_0 M} \tag{121}$$

Это уравнение служит для определения значений коэффициентов активности компонентов в предельно разбавленных растворах в неподвижных жидкостях из газо-хроматографических данных, т. е. из удельного объема удерживания:

$$\gamma_0 = \frac{RT}{p_0 M V_{R,\,m\,(\text{газ—жидкость})}} \tag{121а}$$

Этот метод позволяет определить предельные значения коэффициентов активности с точностью, бóльшей, чем точность статических методов.

Уравнение (121) показывает, что удельный удерживаемый объем уменьшается с ростом молекулярного веса неподвижной жидкости M и с ростом давления пара p_0 чистого жидкого компонента. При данном p_0 (т. е. для данного компонента) и при данной температуре T колонки, для увеличения удерживаемого объема надо выбрать растворитель, в котором данный компонент растворяется, давая большие отрицательные отклонения от закона Рауля (т. е. $\gamma_0<1$) и, наоборот, для уменьшения значения $V_{R,\,m\,(\text{газ—жидкость})}$ при том же p_0 и при той же температуре надо выбрать растворитель, в котором данный компонент растворяется, давая большие положительные отклонения от закона Рауля.

В области концентраций, более высоких, чем отвечающие предельно разбавленным растворам, простейшее уравнение изотермы растворимости Генри уже не соблюдается. Для нахождения зависимости величины γ от мольной доли $x_ж$ в этой области значений концентраций надо определить изотерму равновесия $c_a=f_1(c)$ или $x_ж=f_2(p)$ из формы хроматографической кривой так же, как это было показано выше в случае определения изотермы адсорбции из газо-хроматографических данных, т. е. графическим интегрированием (см. стр. 533 сл.). В этом случае значения парциального давления p находят из соответствующих значений концентрации выходящего из колонки газа. Величину растворимости a определяют интегрированием хроматографической кривой до соответствующего значения c. По найденному значению растворимости a вычисляют соответствующую величину мольной доли $x_ж$ и находят коэффициент активности γ, пользуясь формулой (118)

$$\gamma = \frac{p}{p_0 x_ж} \tag{118а}$$

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

А. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

I. Учебники, курсы и монографии по физической химии

1. А. И. Бродский, Физическая химия, тт. 1—2, изд. 6-е, Госхимиздат, 1948.
2. А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман, Физическая химия, Металлургиздат, 1962.
3. В. А. Киреев, Курс физической химии, Госхимиздат, 1955.
4. Э. А. Мельвин-Хьюз, Физическая химия, кн. 1, 2, Издатинлит, 1962.
5. Л. А. Николаев, В. А. Тулупов, Физическая химия, изд. 2-е, Изд. «Высшая школа», 1967.
6. А. В. Раковский, Введение в физическую химию, ГОНТИ, ред. хим. лит., 1938.
7. А. В. Раковский, Курс физической химии, Госхимиздат, 1939.
8. R. Brdička, Grundlagen der physikalischen Chemie, VEB, Berlin, 1958.

II. История физической химии: классические труды

1. Н. Н. Бекетов, Избранные произведения по физической химии, Харьков, 1955.
2. Г. И. Гесс, Термохимические исследования, под ред. и со вступительной статьей А. Ф. Капустинского, Изд. АН СССР, 1958.
3. А. Ф. Капустинский, Очерки по истории неорганической и физической химии в России от Ломоносова до Великой Октябрьской социалистической революции, Изд. АН СССР, 1949.
4. М. В. Ломоносов, Полное собрание сочинений, т. 1—4, Изд. АН СССР, 1950—1955.
5. Д. И. Менделеев, Сочинения, т. 1—25, Химтеоретиздат и Изд. АН СССР, 1937—1954.
6. Развитие физической химии в СССР, под ред. Я. И. Герасимова, Изд. «Наука», 1967.

III. Сборники упражнений и задач

1. Г. И. Баталин, Сборник примеров и задач по физической химии, Изд. Киевского университета, 1960.
2. С. Д. Бесков, Техно-химические расчеты, 2-е изд., Госхимиздат, 1950.
3. Э. Гуггенгейм и Дж. Пру, Физико-химические расчеты, Издатинлит, 1958.
4. Е. В. Киселева, Г. С. Каретников, И. В. Кудрявцев, Сборник примеров и задач по физической химии, Госхимиздат, 1960.
5. О. А. Хоуген и К. М. Ватсон, Физико-химические расчеты в технике, Госхимиздат, 1941.
6. J. A. Babor, G. W. Thiessen, How to Solve Problems in Physical Chemistry, 4th printing, New York, 1947.
7. L. G. Sullen, P. W. Lange, C. O. Gabrielson, Problems in Physical Chemistry, New York, 1952.

IV. Справочные издания (таблицы физико-химических величин)

1. Г. В. Виноградов, А. И. Красильщиков, Атлас номограмм по физической химии, Гостехиздат, 1940.
2. А. Н. Крестовников, А. С. Шахов, Термодинамические и физико-химические свойства редких металлов, т. 1, ГОНТИ, ред. лит. по черной и цветной металлургии, 1939; т. 2, Металлургиздат, 1943.
3. Справочник химика, т. 1—3, Госхимиздат, 1951—1952; изд. 2-е, т. 1, 1962.
4. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, т. 1—10, 1927—1933.
5. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов под ред. М. Д. Тиличеева, т. 1—5, Гостоптехиздат, 1945—1954.
6. Landolt — Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, 6 Aüff, Herausgeg. von Eucken, 1950.
7. J. Timmermans, Physico — chemical Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier, 1950.

Б. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

1. Учебники, курсы и монографии

1. И. П. Базаров, Термодинамика, Физматгиз, 1961.
2. А. И. Вейник, Термодинамика, изд. 2-е, Минск. Изд. «Высшая школа», 1965.
3. И. Т. Говертон, Термодинамика для инженеров, Изд. «Металлургия», 1966.
4. Е. А. Гуггенгейм, Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса, Госхимиздат, 1941.
5. Б. Ф. Додж, Химическая термодинамика в применении к химическим процессам и химической технологии, Издатинлит, 1950.
6. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, изд. 2-е, Госхимиздат, 1953.
7. В. А. Кириллин и А. Е. Шейндлин, Основы экспериментальной термодинамики, Госэнергоиздат, 1950.
8. И. Р. Кричевский, Понятия и основы термодинамики, Госхимиздат, 1962.
9. М. А. Леонтович, Введение в термодинамику, Гостехтеоретиздат, 1950.
10. К. Мортимер, Теплоты реакции и прочность связей, Изд. «Мир», 1964.
11. К. А. Путилов, Лекции по термодинамике, вып. 1—5, Изд. Университета физико-химии и хим. технологии им. акад. Зелинского, 1939.
12. Дж. Робертс, Теплота и термодинамика, Гостехтеоретиздат, 1950.
13. С. М. Скуратов, В. П. Колесов, А. Ф. Воробьев, Термохимия, Изд. МГУ, ч. I, 1964, ч. II, 1966.
14. П. С. Эпштейн, Курс термодинамики, Гостехтеоретиздат, 1948.
15. E. A. Guggenheim, Thermodynamics. An Advanced Treatise for Chemists and Physicists, 2d ed, Amsterdam, 1950.
16. K. Denbigh, The Principles of Chemical Equilibrium, Cambridge, 1955.
17. I. G. Kirkwood, I. Oppenheim, Chemical Thermodynamics, McGraw-Hill, 1961, p. 261.
18. G. Kortüm, Einführung in die chemische Thermodynamik, 3Aufl., 470 ss, 1960.
19. G. N. Lewis, M. Randall, Thermdynamics, 2d. ed., Revised by K. S. Pitzer and L. Brewer, 723 pp. Mc Graw. Hill, 1961.
20. I. Prigogine, R. Defay, Chemical Thermodynamics, Longmans-Green, 1954, p. 544.

II. Классические труды и курсы

1. Р. Майер, Закон сохранения и превращения энергии. Четыре исследования, 1841—1951, Гостехтеоретиздат, 1933.
2. Г. Гельмгольц, О сохранении силы, 2-е изд., Гостехтеоретиздат, 1934.
3. Второе начало термодинамики. Сади Карно — В. Томсон-Кельвин — Р. Клаузиус — Л. Больцман — М. Смолуховский. Гостехтеоретиздат, 1934.
4. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, Гостехтеоретиздат, 1950.
5. Г. А. Лоренц, Лекции по термодинамике, Гостехтеоретиздат, 1941.
6. Я. Г. Вант-Гофф, Очерки по химической динамике, ОНТИ, Химтеорет, 1936.
7. И. Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм, Курс термостатики. Термические равновесия материальных систем, тт. 1—2, ОНТИ, Гл. ред. хим. лит., 1936.
8. М. Планк, Термодинамика, Гостехиздат, 1925.
9. А. Я. Кипнис, Развитие химической термодинамики в России, Изд. «Наука», 1964.
10. W. Nernst, Die theoretischen und experimentelle Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle, 1924.

III. Методика динамических расчетов. Сборники задач и примеров

1. А. И Бродский, Современные методы вычисления термодинамических функций, Металлургиздат, 1947.
2. Р. Веннер, Термохимические расчеты, Издатинлит, 1950.
3. М. Х. Карапетьянц, Примеры и задачи по химической термодинамике, 3-е изд., Госхимиздат, 1963.

IV. Статистическая термодинамика

1. Дж. В. Гиббс, Основные принципы статистической механики, ОГИЗ, Гостехиздат, 1946.
2. И. Н. Годиев, Вычисление термодинамических функций по молекулярным даниым, Гостехтеоретиздат, 1956.
3. В. И. Грязнов, А. В. Фрост, Статистические методы расчета термодинамических величин, Изд. Всес. отд. хим. о-ва им. Менделеева, 1949.
4. В. Г. Левич, Введение в статистическую физику, Гостехтеоретиздат, 1950.
5. А. Г. Самойлович, Термодинамика и статистическая физика, Гостехтеоретиздат, 1955.
6. Р. Фаулер и Э. Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, Издатинлит, 1949.

V. Термодинамика и молекулярная физика растворов

1. К. Вагнер, Термодинамика сплавов. Металлургиздат, 1957.
2. М. С. Вревский, Работы по теории растворов, Изд. АН СССР, 1953.
3. В. А. Кириллин и А. Е. Шейндлин, Термодинамика растворов, Госэнергоиздат, 1956.
4. В. А. Кожеуров, Термодинамика металлургических шлаков (Статистическая термодинамика ионных растворов и применения ее к металлургическим шлакам), Металлургиздат, 1955.
5. Дж. Ламсден, Термодинамика сплавов, Металлургиздат, 1959.
6. М. И. Темкин, Введение в теорию растворов и ее применение в металлургии (в книге: Труды первой конференции по физико-химическим основам производства стали, 26—30 января 1949), Изд. АН СССР, 1951.

7. Э. Хала, И. Пик, В. Фрид, О. Вилим, Равновесие между жидкостью и паром, Издатинлит, 1962.
8. М. И. Шахпаронов, Введение в молекулярную теорию растворов, Гостехтеоретиздат, 1956.
9. E. A. Guggenheim, Mixtures. The Theory of the Equilibrium Properties of Some simple Classes of Mixtures Solutions and Alloys, Oxford, 1952.
10. J. H. Hildebrand, W. L. Scott, The Solubility of Nonelectrolytes. New 3d. ed., New York, 1950.

VI. Термодинамика необратимых процессов

1. А. И. Вейник, Термодинамика необратимых процессов, Минск, Изд. «Наука и техника», 1966.
2. С. Р. де Гроот, П. Мазур, Неравновесная термодинамика, Изд. «Мир», 1964.
3. Денбиг, Термодинамика стационарных необратимых процессов, Издатинлит, 1954.
4. И. Пригожин, Введение в термодинамику необратимых процессов, Гостеоретиздат, 1960.
5. Р. Хаазе, Термодинамика необратимых процессов, Изд «Мир», 1967.

VII. Применение термодинамики к различным специальным проблемам

1. А. А. Введенский, Термодинамические расчеты нефтехимических процессов, Гостоптехиздат, 1960.
2. П. В. Гельд, О. А. Есин, Процессы высокотемпературного восстановления, Металлургиздат, 1957.
3. М. Г. Гоникберг, Химическое равновесие и скорость реакции при высоких давлениях, изд. 2-е, Изд. АН СССР, 1960.
4. А. М. Гурвич и Ю. М. Шаулов, Термодинамические исследования методом взрыва и расчеты процессов горения, Изд. МГУ, 1955.
5. О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, т. 1, 2; изд. 2-е, Металлургиздат, 1962, 1966.
6. Д. С. Коржинский, Физико-химические основы анализа парагенезиса минералов, Изд. АН СССР, 1957.
7. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, изд. 2-е, Госхимиздат, 1952.
8. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, Издатинлит, 1954.
9. К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, Изд. АН СССР, 1951.

VIII. Справочные издания по термодинамическим свойствам веществ

1. М. П. Вукалович, В. А. Кириллин, С. А. Ремизов, В. С. Силецкий, В. Н. Тимофеев, Термодинамические свойства газов, Гос. изд. машино- и судостроительной промышленности, 1953.
2. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, А. В. Шахов, Химическая термодинамика в цветной металлургии, тт. 1—3, Металлургиздат, 1960—1962; т. 4, 1966.
3. В. Б. Коган, В. М. Фридман, Справочник по равновесию между жидкостью и паром в бинарных и многокомпонентных системах, Госхимиздат, 1957.
4. В. П. Глушко и др., Термические константы веществ, Справочник в 10 выпусках ВИНИТИ АН СССР, вып. I, 145 стр., 1965; вып. II, 95 стр. 1966; вып. III, 221 стр., 1968.

36 Зак. 1505

5. Л. В. Гурвич, Г. А. Хачкурузов и др., Термодинамические свойства индивидуальных веществ, тт. I—II, Изд. АН СССР, 1962.
6. М. Х. Карапетьянц, Чен Гуан-Юе, Температуры кипения и давления насыщенного пара углеводородов, Гостоптехиздат, 1961.
7. В. В. Коробов, А. Ф. Фрост, Свободные энергии органических соединений, Изд. Всес. хим. о-ва им. Менделеева, 1949.
8. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, Издатинлит, 1954.
9. В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, Издатинлит, 1954.
10. Ан. Н. Несмеянов, Давление пара химических элементов, Изд. АН СССР, 1961.
11. Д. Р. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, Издатинлит, 1940.
12. Л. Хорсли, Таблицы азеотропных смесей, Издатинлит, 1951.
13. O. Kubaschewski, E. Evans, C. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press., Ed. 4th, 1967, p. 495.
14. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. U. Evans, S. Levine, J. Joffe, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Washington, 1952.
15. D. R. Stull, G. C. Sinke, Thermodynamic Properties of the Elements., Am. Chem. Soc., 1958.
16. D. D. Wagman, W. H. Evans et al., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, P. 1., 1965, p. 124.

В. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ПРАВИЛО ФАЗ

1. В. Я. Аносов, Краткое введение в физико-химический анализ (пособие для первоначального ознакомления), Изд. АН СССР, 1959.
2. В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд. АН СССР, 1947.
3. М. М. Викторов, Графические расчеты в технологии солей, Госхимиздат, 1949.
4. Е. А. Вол, Строение и свойства двойных металлических систем, т. 1: системы с N, Ac, Al, Am, Ba, Be, B; т. 2: системы с V, Bi, H, W, Gd, Ga, Dy, Eu, Fe; Физматгиз, 1959—1962.
5. Б. Е. Воловик, М. В. Захаров, Тройные и четверные системы, Металлургиздат, 1948.
6. В. П. Древинг, Я. А. Калашников, Правило фаз, Изд. МГУ, 1964.
7. А. М. Захаров, Диаграммы состояния четверных систем, Изд. «Металлургия», 1964.
8. Ю. Л. Кириллов, Диаграмма состояния железо—углерод, Свердловск, Металлургиздат, 1963.
9. Н. С. Курнаков, Избранные труды, т. I, Изд. АН СССР, 1960.
10. А. Б. Млодзеевский, Геометрическая термодинамика, Изд. МГУ, 1956.
11. Л. С. Палатник, А. И. Ландау, Фазовые равновесия в многокомпонентных системах, Изд. Харьковского университета, 1961.
12. Ф. М. Перельман, Изображение химических систем с любым числом компонентов, Изд. «Наука», 1965.
13. Д. А Петров, Тройные системы, Изд. АН СССР, 1953.
14. В. П. Радищев, Многокомпонентные системы, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, АН СССР, 1963.
15. М. Хансен, К. Андерко, Структуры двойных сплавов, т. 1, 2, Изд. черной и цветной металлургии, 1962.
16. В. Юм-Розери, Дж. Христиан, В. Пирсон, Диаграмма равновесия металлических систем, пер. с англ. под ред. Я. М. Селисского, Металлургиздат, 1956.
17. R. Vogel, Die heterogenen Gleichgewichte, Leipzig, Akad. Verl.-Ges., 1959.

Г. АДСОРБЦИЯ

1. С. Брунауер, Адсорбция газов и паров, Издатинлит, 1948.
2. Я. Х. Де-Бур, Динамический характер адсорбции, Издатинлит, 1962.
3. Я. Х. Де-Бур, в сб. «Катализ. Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций», Издатинлит, 1959.
4. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, ч. III, Гостехтеоретиздат, 1950.
5. М. М. Дубинин, Усп. хим., 24, № 1, 3 (1955).
6. Б. В. Ильин, Природа адсорбционных сил, Гостехтеоретиздат, 1952.
7. А. В. Киселев, ЖФХ, 41, № 10, 2470 (1967).
8. А. В. Киселев, Я. И. Яшин, Газо-адсорбционная хроматография, Изд. «Наука», 1967.
9. Л. Литтл, Инфракрасные спектры адсорбированных веществ, Изд. «Мир», 1969.
10. Получение, структура и свойства сорбентов, сб., Госхимиздат, 1959.
11. Методы исследования структуры пористых и высокодисперсных тел, сб., Изд. АН СССР, вып. 1, 1953; вып. 2, 1958.
12. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, сб., Изд. МГУ, 1957.
13. Мономолекулярные слои, сб., Издатинлит, 1956.
14. В. К. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплавах, Гостехтеоретиздат, 1957.
15. Б. Трепнел, Хемосорбция, Издатинлит, 1958.
16. S. Gregg, K. S. W. Sing, Surface Area, Porosity and Adsorption, Academic Press, London, New York, 1967.
17. S. Ross, J. P. Olivier, On Physical Adsorption, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1964.
18. The Solid-Gas Interface, ed. E. A. Flood, Dekker, New York, v. I, II, 1967.
19. D. M. Young, A. D. Crowell, Physical Adsorption of Gases, Butterworths, London, 1962.

Д. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

1. Э. Байер, Хроматография газов, Издатинлит, 1961.
2. К. А. Гольберт, М. С., Вигдергауз, Курс газовой хроматографии, Изд. «Химия», 1967.
3. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Газовая хроматография, Гостоптехиздат, 1962.
4. А. Кейлеманс, Хроматография газов, Издатинлит, 1959.
5. А. В. Киселев, Я. И. Яшин, Газо-адсорбционная хроматография, Изд. «Наука», 1967.
6. С. Д. Ногаре, Р. С. Джувет, Газо-жидкостная хроматография, Изд. «Недра», 1966.
7. Г. Шай, Теоретические основы хроматографии газов, Издатинлит, 1963.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. УНИВЕРСАЛЬНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ *

Скорость света в вакууме $c = (2{,}997928 \pm 0{,}0_54) \cdot 10^8$ *м/сек*

Постоянная Больцмана $k = (1{,}38054 \pm 0{,}0_318) \cdot 10^{-23}$ *дж/град*

Число Авогадро $N_A = (6{,}02252 \pm 0{,}00028) \cdot 10^{23}$ *моль*$^{-1}$

Мольный объем идеального газа при нормальных условиях (0 °С, 1 *атм*) $V = (2{,}24135 \pm 0{,}00013) \cdot 10^4$ *см*^{3}*/моль* $= (22{,}4129 \pm 0{,}0012)$ *л/моль*

Заряд электрона

$$e = (1{,}60206 \pm 0{,}0_43) \cdot 10^{-19}\ \text{кул} = (4{,}80286 \pm 0{,}0_49) \cdot 10^{-10}\ \text{СГСЭ}$$

Число Фарадея

$$F = (96487{,}0 \pm 1{,}6)\ \frac{\text{кул}}{\text{г-экв}} = (2{,}89261 \pm 0{,}0_43) \cdot 10^{14}\ \frac{\text{СГСЭ}}{\text{г-экв}} = (23062{,}0 \pm 0{,}3)\ \frac{\text{кал тх}^{**}}{\text{г-экв} \cdot \text{в}}$$

Постоянная Планка

$$h = (6{,}62517 \pm 0{,}00023) \cdot 10^{-34}\ \text{дж} \cdot \text{сек}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = (1{,}05443 \pm 0{,}0_44) \cdot 10^{-34}\ \text{дж} \cdot \text{сек}$$

Универсальная газовая постоянная

$$R = 8{,}31431\ \frac{\text{дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}} = 82{,}0556\ \frac{\text{см}^3 \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{град}} =$$

$$= 0{,}0820534\ \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{град}} = 1{,}98581\ \frac{\text{кал межд}^{**}}{\text{моль} \cdot \text{град}} = 1{,}98716\ \frac{\text{кал тх}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$$

Масса покоя электрона

$$m_e = (9{,}1091 \pm 0{,}0_319) \cdot 10^{-28}\ \text{г}$$

Удельный заряд электрона

$$\frac{e}{m} = (1{,}75890 \pm 0{,}0_42) \cdot 10^8\ \text{кул/г} = (5{,}27305 \pm 0{,}0_47) \cdot 10^{17}\ \text{СГСЭ/г}$$

Масса единицы атомных масс углеродной шкалы

$$(1{,}6603 \pm 0{,}0004) \cdot 10^{-24}\ \text{г}.$$

Отношение атомной массы по кислородной химической шкале к атомной массе по углеродной шкале

$$\frac{A_{\text{х.ш.}}}{A_{\text{у.ш.}}} = 1{,}000043 \pm 0{,}0_53.$$

* Относительные атомные массы, по которым вычислялись все зависящие от них величины, выражены в единицах углеродной шкалы.

** *кал межд* — калория международная; *кал тх* — калория термохимическая.

2. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ ЕДИНИЦАМИ ИЗМЕРЕНИЯ ЭНЕРГИИ *

Единица измерения	Джоуль	Эрг	Калория термохимическая	Калория международная	$см^3 \cdot атм$	Электрон-вольт	Киловатт-час
Джоуль	1	10^7	$2{,}39006 \cdot 10^{-1}$	$2{,}38846 \cdot 10^{-1}$	9,86923	$6{,}24192 \cdot 10^{18}$	$2{,}7778 \cdot 10^{-7}$
Эрг	10^{-7}	1	$2{,}39006 \cdot 10^{-8}$	$2{,}38846 \cdot 10^{-8}$	$9{,}86923 \cdot 10^{-7}$	$6{,}24192 \cdot 10^{11}$	$2{,}7778 \cdot 10^{-14}$
Калория термохимическая	4,18400	$4{,}18400 \cdot 10^7$	1	0,99933	$4{,}12929 \cdot 10$	$2{,}61162 \cdot 10^{19}$	$1{,}16222 \cdot 10^{-6}$
Калория международная	4,18680	$4{,}18680 \cdot 10^7$	1,00067	1	$4{,}13206 \cdot 10$	$2{,}61337 \cdot 10^{19}$	$1{,}16300 \cdot 10^{-6}$
см^3*-атм*	$1{,}01325 \cdot 10^{-1}$	$1{,}01325 \cdot 10^6$	$2{,}42173 \cdot 10^{-2}$	$2{,}42011 \cdot 10^{-2}$	1	$6{,}32463 \cdot 10^{17}$	$2{,}81458 \cdot 10^{-8}$
л-атм	$1{,}01328 \cdot 10^2$	$1{,}01328 \cdot 10^9$	$2{,}42180 \cdot 10^{-2}$	$2{,}42018 \cdot 10^{-2}$	$1{,}00003 \cdot 10^3$	$6{,}32482 \cdot 10^{20}$	$2{,}81467 \cdot 10^{-5}$
Электронвольт	$1{,}60207 \cdot 10^{-19}$	$1{,}60206 \cdot 10^{-12}$	$3{,}82904 \cdot 10^{-20}$	$3{,}82645 \cdot 10^{-20}$	$1{,}58112 \cdot 10^{-18}$		$4{,}45019 \cdot 10^{-26}$
Киловатт-час	$3{,}6000 \cdot 10^6$	$3{,}6000 \cdot 10^{13}$	$8{,}60421 \cdot 10^5$	$8{,}5985 \cdot 10^5$	$3{,}55292 \cdot 10^7$	$2{,}24709 \cdot 10^{25}$	1

* Число значащих цифр коэффициента пересчета должно быть на единицу больше числа значащих цифр наименее точной величины, входящей множителем в вычисляемую величину.

3. ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЯХ (25° С и 1 *атм*)

$\Delta H_{298} = Q_p$ — теплота образования моля соединения из простых веществ в стандартном состоянии, *ккал/моль*.

ΔG°_{298} — изменение изобарного потенциала, *ккал/моль*.

S°_{298} — энтропия моля соединения, *кал/моль · град*.

(г) — газ.

(ж) — жидкость.

(т) — твердое (кристаллическое) вещество.

Знаком* обозначены величины, рассчитанные методами интерполяции.

В скобках заключены менее надежные данные.

А. Неорганические соединения

Вещество	ΔH_{298}	ΔG°_{298}	S°_{298}
$AgBr$ (т)	−23,78	−22,93	25,60
$AgCl$ (т)	−30,362	−26,224	22,97
AgF (т)	−48,5	−44,2	20
$AgNO_3$ (т)	−29,43	−7,69	33,68
Ag_2CO_3 (т)	−120,97	−104,48	40,0
Ag_2O (т)	−7,306	−2,586	29,09
Ag_2S (α)	−7,60	−9,62	34,8
Ag_2SO_4 (т)	−170,50	−147,17	47,8
$AlCl_3$ (т)	−166,2	−152,2	40,0
Al_2O_3 (α) (корунд)	−399,09	−376,77	12,186
$Al_2(SO_4)_3$	−820,98	−738,99	57,2
Al_2SiO_5 (т) (андалузит)	−642,2	−607,8	25,0
As_2O_3 (т)	−156,97	−137,68	25,6
As_2O_5 (т)	−218,6	−184,6	25,2
BCl_3 (г)	−94,5	−90,9	69,29
B_2O_3 (т)	−302,0	−283,0	12,91
$BaCl_2$ (т)	−205,56	−193,8	30
$BaCO_3$ (т)	−291,3	−272,2	26,8
BaO (т)	−133,4	−126,3	16,8
$BaSO_4$ (т)	−350,2	−323,4	31,6
BeO	−146,0	−139,0	3,37
$BiCl_3$ (т)	−90,61	−76,23	45,3
Bi_2O_3 (т)	−137,9	−118,7	36,2
Bi_2S_3 (т)	−43,8	−39,4	35,3
CCl_4 (г)	−25,5	−15,3	73,05
CO (г)	−26,416	−32,808	47,301
CO_2 (г)	−94,052	−94,260	51,061
$COCl_2$ (г)	−53,30	−50,31	69,13
COS (г)	−32,80	−40,45	55,34
CS_2 (г)	27,55	15,55	56,84
CaC_2 (α)	−15,0	−16,2	16,8
$CaCO_3$ (т)	−288,45	−269,78	22,2

Продолжение

Вещество	ΔH_{298}	ΔG°_{298}	S°_{298}
$CaCl_2$ (т)	−190,0	−179,3	27,2
CaO (т)	−151,9	−144,4	9,5
$Ca(OH)$ (т)	−235,80	−214,33	18,2
CaS (т)	−115,3	−114,1	13,5
$CaSO_4$ (т)	−342,42	−315,56	25,5
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (т)	−483,06	−429,19	46,36
$CaSiO_3$ (т)	−378,6	−358,2	19,6
$CdCO_3$ (т)	−178,7	−160,2	25,2
$CdCl_2$ (т)	−93,00	−81,88	28,3
CdO (т)	−60,86	−53,79	13,1
CdS (т)	−34,5	−33,6	17
$CdSO_4$ (т)	−221,36	−195,99	32,8
ClO_3 (г)	24,7	29,5	59,6
Cl_2O (г)	18,20	22,40	63,70
$CoCl_2$ (т)	−77,8	−67,5	25,4
$CoSO_4$ (т)	−207,5	−182,1	27,1
Cr_2O_3 (т)	−269,7	−250,2	19,4
Cr_4C (т)	−16,4	−16,8	25,3
$CuCl$ (т)	−32,2	−28,4	21,9
CuO (т)	−37,1	−30,4	10,4
Cu_2O (т)	−39,84	−34,98	24,1
CuS (т)	−11,6	−11,7	15,9
Cu_2S (т)	−19,0	−20,6	28,9
$CuSO_4$ (т)	−184,00	−158,2	27,1
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (т)	−544,45	−449,3	73,0
D_2O (г)	−59,563	−56,067	47,379
D_2O (ж)	−70,413	−58,206	18,162
F_2O (г)	5,5	9,7	58,95
$FeCO_3$ (т)	−178,70	−161,06	22,2
$FeCl_2$ (т)	−81,5	−72,2	28,6
FeO (т)	−63,7	−58,4	12,9
Fe_2O_3 (т)	−196,5	−177,1	21,5
Fe_2SiO_4 (т)	−343,7	−319,8	35,4
Fe_3C (α) (цементит)	5,0	3,5	25,7
Fe_3O_4 (т)	−267,0	−242,4	35,0
Ga_2O_3 (т)	−258	—	—
$GeCl_4$ (ж)	−130	—	—
GeO (т)	−22,8	−28,2	52,56
H (г)	52,089	48,57	27,393
HBr (г)	−8,66	−12,72	47,437
HCN (г)	−31,2	28,7	48,23
HCl (г)	−22,063	−22,769	44,617
HF (г)	−64,2	−64,7	41,47
HJ (г)	6,20	0,31	49,314
HNO_3 (ж)	−41,40	−19,10	37,19

Продолжение

Вещество	ΔH_{298}	ΔG°_{298}	S°_{298}
H_2O (г)	−57,798	−54,634	45,106
H_2O (ж)	−68,317	−56,690	16,716
H_2O_2 (ж)	−44,84	(−28,1)	(25,3)
H_2S (г)	−4,815	−7,892	49,15
H_2SO_4 (ж)	(193,91)	(−164,3)	37,50
$HgCl_2$ (т)	−53,4	−42,4	34,5
HgO (т, кр.)	−21,68	−13,99	17,2
HgS (т, кр.)	−13,90	−11,67	18,6
Hg_2Cl_2 (т)	−63,32	−50,35	46,2
InCl (т)	−44,5	—	—
$InCl_3$ (т)	−128,4	—	—
InO (т)	−222,5	—	—
$KAl(SO_4)_2$ (т)	−589,24	−534,29	48,9
KBr (т)	−93,73	−90,63	23,05
KCl (т)	−104,175	−97,592	19,76
$KClO_3$ (т)	−93,50	−69,29	34,17
KF (т)	−134,46	−127,42	15,91
$KMnO_4$ (т)	−194,4	−170,6	41,04
KNO_3 (т)	−117,76	−93,96	31,77
K_2SO_4 (т)	−342,66	−314,62	42,0
LiCl (т)	−97,70	−91,8*	13*
$LiNO_3$ (т)	−115,28	−91,7*	17*
Li_2CO_3 (т)	−290,54	−270,66	21,60
$MgCl_2$ (т)	−153,40	−141,57	21,4
$Mg(NO_3)_2$ (т)	−188,72	−140,63	39,2
MgO (т)	−143,84	−136,13	6,4
$Mg(OH)_2$ (т)	−221,0	−199,27	15,09
$MgSO_4$ (т)	−305,5	−280,5	21,9
$MgSiO_3$ (т)	−357,9	−337,2	16,2
$MnCl_2$ (т)	−115,3	−105,5	28,0
MnO (т)	−92,0	−86,8	14,4
MnO_2 (т)	−124,5	−111,4	12,7
MnS (т)	−48,8	−49,9	18,7
$MnSO_4$ (т)	−254,24	−228,48	26,8
MoO_3 (т)	−180,33	−161,95	18,68
MoS_2 (т)	−55,5	−53,8	15,1
NH_3 (г)	−11,04	−3,976	46,01
NH_4Cl (т)	−75,38	−48,73	22,6
$(NH_4)_2SO_4$ (т)	−28,86	−215,19	52,65
NO (г)	21,60	20,719	50,339
NO_2 (г)	8,091	12,390	57,47
NOCl (г)	12,57	15,86	63,0
N_2O (г)	19,49	24,76	52,58
N_2O_4 (г)	2,309	23,491	72,73

Продолжение

Вещество	ΔH_{298}	ΔG°_{298}	S°_{298}
N_2O_2 (г)	−0,6	(26)	82
NaBr (т)	−86,03	−83,5*	21,8*
NaCl (т)	−98,232	−91,785	17,30
NaJ (т)	−68,84	−68,2*	24,0*
$NaNO_3$ (т)	−111,54	−87,45	27,8
NaOH (т)	−101,99	(−90,3)	15,34
Na_2CO_3 (т)	−270,3	−250,4	32,5
Na_2O (т)	−99,4	−90,0	17,4
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (т)	−1033,48	−870,93	141,7
Na_2SiO_3 (т)	−363	−341	27,2
$NiCO_3$ (т)	−164,7*	−146,7	21,6*
$NiCl_2$ (т)	−75,5	−65,1	25,6
NiO (т)	−58,4	−51,7	9,22
NiS (т)	−18,6	−18,2*	—
$NiSO_4$ (т)	−213,0	−184,9	18,6
O (г)	59,15	54,994	38,469
OH (г)	10,06	8,93	43,69
OsO_4 (т)	−91,7	−70,5	34,7
PCl_3 (г)	−73,22	−68,42	74,49
PCl_5 (г)	−95,35	−77,59	84,3
PH_3 (г)	2,21	4,36	50,2
$POCl_3$ (г)	−141,5	−130,3	77,59
$PbCl_2$ (т)	−85,85	−75,04	32,6
PbO (т) (желтая)	−52,07	−45,05	16,6
PbO (т) (красная)	−52,40	−45,25	16,2
PbO_2 (т)	−66,12	−52,34	18,3
PbS (т)	−22,54	−22,15	21,8
$PbSO_4$ (т)	−219,50	−193,89	35,2
SO (г)	19,02	12,78	53,04
SO_2 (г)	−70,96	−71,79	59,40
SO_3 (г)	−94,45	−88,52	61,24
$SbCl_3$ (т)	−91,34	−77,62	44,5
Sb_2O_5 (т)	−234,4	−200,5	29,9
Sb_2S_3 (т)	−35,7	−36,93	39,6
SiC (т)	−26,7	−26,1	3,935
$SiCl_4$ (г)	−145,7	−136,2	79,2
SiO_2 (т) (α-кварц)	−205,4	−192,4	10,00
SiO_2 (т) (α-кристобалит)	−205,0	−192,1	10,19
SiO_2 (стекло)	−202,5	−190,9	11,2
$SnCl_4$ (ж)	−130,3	−113,3	61,8
SnO (т)	−68,4	−61,5	13,5
SnO_2 (т)	−138,8	−124,2	12,5
SnS (т)	−18,6	−19,7	23,6
$SrCO_3$ (т)	−291,2	−271,9	23,2
$SrCl_2$ (т)	−198,0	−186,7	28
SrO (т)	−141,1	−133,8	13,0

Продолжение

Вещество	ΔH_{298}	ΔG°_{298}	S°_{298}
TeO_2 (т)	−77,69	−64,60	16,99
$ThCl_4$ (т)	−285	−263,1 *	46,8 *
ThO_2	−292	272,5 *	—
TiC (т)	−54	−53	5,8
$TiCl_4$ (г)	—	—	84,4
TiO_2 (т) (рутил)	−218	−203,8	12,01
UO_3 (т)	−302,84	−283	23,57
UCl_4 (т)	−251,2	−230,0	47,4
UO_2 (т)	−270	257	18,6
$UO_2(NO_3)_2$ (т)	−329,2	−273,1	66
V_2O_5 (т)	290	−271	23,58
$ZnCO_3$ (т)	−194,2	−174,5	19,7
$ZnCl_2$ (т)	−99,40	−88,255	25,9
ZnO (т)	−83,17	−76,05	10,5
ZnS (т)	−48,5	−47,4	13,8
$ZnSO_4$ (т)	−233,88	−208,31	29,8
$ZrCl_4$ (т)	−230	−209	44,5
ZrO_2 (т)	−258,2	−244,4	12,03

Б. Органические соединения

Формула и наименование	ΔH_{298}	ΔG°_{298}	S°_{298}
CH_4 (г), метан	−17,889	−12,140	−44,50
C_2H_2 (г), ацетилен	54,194	50,000	47,997
C_2H_4 (г), этилен	12,496	16,282	52,45
C_2H_6 (г), этан	−20,236	−7,860	54,85
C_3H_4 (г), метилацетилен	44,319	46,313	59,30
C_3H_4 (г), пропадиен	45,92	48,37	58,30
C_3H_6 (г), циклопропан	16,89	24,940	56,81
C_3H_6 (г), пропилен	4,879	14,990	63,80
C_3H_8 (г), пропан	−24,820	−5,614	64,51
C_4H_6 (г), 1,3-бутадиен	26,33	36,01	66,62
C_4H_6 (г), диметилацетилен	34,97	44,32	67,71
C_4H_8 (г), 1-бутилен	−0,03	17,09	73,04
C_4H_8 (г), цис-2-бутилен	−1,67	15,74	71,90
C_4H_8 (г), транс-2-бутилен	−2,67	15,05	70,86
C_4H_8 (г), 2-метилпропилен	−4,04	13,88	70,17
C_4H_{10} (г), *н*-бутан	−30,15	−4,10	74,12
C_4H_{10} (г), изобутан	−32,15	−5,00	70,42
C_5H_{12} (г), 2-метилбутан	−36,92	−3,50	82,12
C_5H_{12} (г), 2,2-диметилпропан	−39,67	−3,64	72,23
C_5H_{12} (г), *н*-пентан	−35,00	−2,00	83,40
C_6H_6 (г), бензол	11,718	29,756	41,30

Продолжение

Формула и наименование	ΔH_{298}	ΔG°_{298}	S°_{298}
C_6H_6(ж), бензол	19,820	30,989	64,34
C_6H_{12} (г), циклогексан	−29,43	7,59	71,28
C_6H_{12} (ж) »	−37,34	6,37	48,85
C_6H_{14} (г), *н*-гексан	−39,96	0,07	92,83
C_7H_8 (г), толуол	11,950	29,228	76,42
C_7H_8 (ж) »	2,867	27,282	52,48
C_7H_{16} (г), *н*-гептан	−44,89	1,94	102,24
C_8H_8 (г), этинилбензол (стирол)	35,22	51,10	82,48
C_8H_{10} (ж), этилбензол	−2,977	28,614	60,99
C_8H_{10} (г), 1,2-диметилбензол (*о*-ксилол)	4,540	29,177	84,31
C_8H_{10} (ж), то же	−5,841	26,370	58,91
C_8H_{10} (г), 1,3-диметилбензол (*м*-ксилол)	4,120	28,405	85,49
C_8H_{10} (ж), то же	−6,075	25,730	60,27
C_8H_{10} (г), 1,4-диметилбензол (*п*-ксилол)	4,290	28,952	84,23
C_8H_{10} (ж), то же	−5,838	26,310	59,12
C_8H_{18} (г), *н*-октан	−49,82	3,95	111,55
$C_{10}H_8$ (т), нафталин	18,75	48,10	40,01
$C_{12}H_{10}$ (т), дифенил	24,53	61,26	49,2
$C_{14}H_{10}$ (т), антрацен	25,53	62,95	49,6
$C_{14}H_{10}$ (т), фенантрен	26,65	63,77	50,6
CH_4O (г), метиловый спирт	−48,08	38,69	56,8
CH_4O (ж) »	−57,02	−39,73	30,3
C_2H_6O (г), этиловый спирт	−56,24	−40,30	67,4
C_2H_6 (ж) »	−66,356	−41,77	38,4
C_3H_8O (г), пропиловый спирт	−62,228	−39,115	75,9
C_3H_8O (г), изопропиловый спирт	−65,328	−41,913	73,2
$C_4H_{10}O$ (г), этиловый эфир	−45,60	−28,1	
C_4H_{10} (ж) »	−65,3	−27,88	60,5
CH_2O (г), формальдегид	27,7	−26,3	52,26
C_2H_4O (г), ацетальдегид	−39,76	−31,96	63,5
C_3H_6O (г), ацетон	−51,72	−36,3	70,49
CH_2O_2 (г), муравьиная кислота	−86,67	−80,24	60,0
CH_2O_2 (ж), то же	−97,8	−82,7	30,82
$C_2H_4O_2$ (г), уксусная кислота	−104,3	−91,2	70,1
$C_2H_4O_2$ (ж), то же	−116,4	−93,8	38,2
$C_2H_2O_4$ (т), щавелевая кислота	−197,6	−166,8	28,7
$C_7H_6O_2$ (т), бензойная кислота	−91,91	−58,5	40,04
$CHCl_3$, (г), хлороформ	−24	−16	70,86
$CHBr_3$ (г), бромоформ	6	3,8	79,18
CH_2Cl_2 (г), дихлорметан	−21	−14	64,68
CH_2Br_2 (г), дибромметан	−1	−1,4	70,16
CH_3F (г), фтористый метил			53,30
CH_3Cl (г), хлористый метил	−19,6	−14,0	55,97
CH_3Br (г), бромистый метил	−8,5	−6,2	58,74
CH_3I (г), иодистый метил	4,9	5,3	60,85
CH_4ON_2 (т), мочевина	−79,634	−47,12	25,00
C_2H_5Cl (г), хлористый этил	−25,1	−12,7	65,90
C_6H_7N (ж), анилин	8,44	36,62	45,8
$C_6H_5NO_2$ (ж), нитробензол	3,80	34,95	53,6

4. КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЯ ТЕМКИНА И ШВАРЦМАНА

T, °K	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M^{-2} \cdot 10^5$
300	0,000	0,0000	0,0000	0,0000
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364
500	0,1133	0,0407	0,0149	0,0916
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176
1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,34835
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723
1700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824
1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915
1900	1,009	0,6752	0,5619	0,3998
2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072
2100	1,094	0,7730	0,6948	0,4140
2200	1,134	0,8220	0,7662	0,4203
2300	1,173	0,8711	0,8411	0,4260
2400	1,210	0,9203	0,9192	0,4314
2500	1,246	0,9696	1,0008	0,4363
2600	1,280	1,0189	1,0856	0,4408
2700	1,314	1,0683	1,1738	0,44505
2800	1,346	1,1177	1,2654	0,4490
2900	1,3775	1,1672	1,3603	0,4527
3000	1,408	1,2166	1,4585	0,4562

5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПЛАНКА—ЭЙНШТЕЙНА И ДЕБАЯ

А. Термодинамические функции Планка—Эйнштейна для линейного гармонического осциллятора

$$x = \frac{\theta}{T} = \frac{h\nu}{kT} = 4{,}798 \cdot 10^{-11} \frac{\nu}{T}$$

$$C_{PE} = PE\left(\frac{\theta}{T}\right) = R\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

$$\frac{U_E - U_0}{T} = \frac{1}{T}\int_0^T PE\left(\frac{\theta}{T}\right) dT = R\frac{x}{e^x - 1} = \frac{U_{PE}}{T}$$

$$-\frac{F_E - U_0}{T} = \int \frac{dT}{T^2}\int_0^T PE\left(\frac{\theta}{T}\right) dT = -R\ln(1 - e^{-x}) = \frac{\Phi_{PE}}{T}$$

$$S_E = \frac{U_E - F_E}{T}$$

Величины U_{PE} и Φ_{PE} находят в таблицах для каждого значения частот ν собственных невырожденных колебаний молекулы газа и для заданной температуры, т. е. для заданных величин $\frac{\theta}{T} = x$. Для вырожденных колебаний табличные величины удваиваются, утраиваются и т. д. Найденные в таблицах величины складываются между собой и со значениями C_p, $U - U_0$ и т. д. для идеального газа при заданной температуре (т. е. с величинами, в которых не учтены колебательные движения).

При эмпирическом использовании функций Планка—Эйнштейна (обычно в комбинации с функциями Дебая) для кристаллических веществ величины U_{PE} и Φ_{PE}, найденные в таблицах для заданного значения θ, утраиваются.

$x = \frac{\theta}{T}$	C_{PE}	$\frac{U_{PE}}{T}$	S_{PE}	Φ_{PE}	$x = \frac{\theta}{T}$	C_{PE}	$\frac{U_{PE}}{T}$	S_{PE}	Φ_{PE}
0	1,986	1,986			0,45	1,952	1,572	3,600	2,02
0,10	1,983	1,888	6,560	4,67	0,50	1,945	1,531	3,380	1,85
0,15	1,981	1,841	5,730	3,89	0,55	1,938	1,490	3,200	1,709
0,20	1,979	1,761	5,190	3,39	0,60	1,928	1,449	3,031	1,581
0,25	1,976	1,747	4,740	2,99	0,65	1,918	1,410	2,877	1,467
0,30	1,974	1,702	4,390	2,68	0,70	1,908	1,371	2,736	1,364
0,35	1,967	1,659	4,080	2,42	0,75	1,896	1,334	2,604	1,270
0,40	1,960	1,615	3,820	2,20	0,80	1,884	1,297	2,482	1,185

Продолжение

$x=\frac{\theta}{T}$	c_{PE}	$\frac{U_{PE}}{T}$	S_{PE}	Φ_{PE}	$x=\frac{\theta}{T}$	c_{PE}	$\frac{U_{PE}}{T}$	S_{PE}	Φ_{PE}
0,85	1,871	1,260	2,369	1,108	3,00	0,986	0,312	0,414	0,102
0,90	1,858	1,224	2,262	1,037	3,10	0,943	0,291	0,382	0,092
0,95	1,844	1,191	2,162	0,972	3,20	0,901	0,270	0,353	0,083
1,00	1,829	1,156	2,068	0,911	3,30	0,860	0,251	0,326	0,075
1,05	1,814	1,123	1,979	0,856	3,40	0,820	0,233	0,301	0,067
1,10	1,798	1,090	1,895	0,804	3,50	0,781	0,217	0,277	0,061
1,15	1,782	1,058	1,815	0,756	3,60	0,744	0,201	0,256	0,055
1,20	1,765	1,027	1,740	0,712	3,70	0,707	0,187	0,236	0,050
1,25	1,747	0,997	1,668	0,671	3,80	0,672	0,173	0,218	0,045
1,30	1,729	0,968	1,600	0,632	3,90	0,637	0,160	0,201	0,041
1,35	1,711	0,939	1,535	0,596	4,00	0,604	0,148	0,185	0,037
1,40	1,692	0,911	1,437	0,563	4,20	0,542	0,127	0,157	0,030
1,45	1,673	0,883	1,414	0,531	4,40	0,484	0,109	0,133	0,025
1,50	1,659	0,856	1,358	0,502	4,60	0,431	0,0927	0,113	0,020
1,55	1,633	0,829	1,304	0,474	4,80	0,383	0,0790	0,096	0,016
1,60	1,612	0,804	1,252	0,448	5,00	0,339	0,0673	0,081	0,014
1,65	1,592	0,779	1,203	0,424	5,20	0,300	0,0573	0,068	0,011
1,70	1,570	0,755	1,156	0,401	5,40	0,262	0,0487	0,058	0,009
1,75	1,549	0,731	1,111	0,379	5,60	0,232	0,0413	0,049	0,007
1,80	1,527	0,708	1,067	0,359	5,80	0,204	0,0353	0,041	0,006
1,85	1,505	0,686	1,026	0,340	6,00	0,178	0,0297	0,035	0,005
1,90	1,483	0,664	0,986	0,322	6,40	0,136	0,0251	0,024	0,003
1,95	1,461	0,633	0,948	0,305	6,80	0,103	0,0151	0,017	0,002
2,00	1,439	0,622	0,911	0,289	7,20	0,077	0,0107	0,014	0,001
2,10	1,393	0,582	0,842	0,259	7,60	0,057	0,0076	0,009	0,001
2,20	1,348	0,545	0,778	0,233	8,00	0,042	0,0053	0,006	0,001
2,30	1,302	0,510	0,719	0,210	8,40	0,032	0,0038	0,004	0,000
2,40	1,256	0,476	0,665	0,189	8,80	0,023	0,0030	0,003	
2,50	1,210	0,444	0,614	0,170	9,20	0,017	0,0018	0,002	
2,60	1,164	0,414	0,568	0,153	9,60	0,012	0,0013	0,001	
2,70	1,119	0,386	0,525	0,138	10,00	0,009	0,0009	0,001	
2,80	1,074	0,360	0,485	0,125	11	0,004	0,0004		
2,90	1,030	0,336	0,448	0,112	12	0,0017	0,0001		
					13	0,0007			

Б. Термодинамические функции Дебаи для кристаллических веществ

$$C_v = 3D\,\frac{\theta_m}{T} = 3D\,(x_m) = 3R\,\frac{12}{x^3}\int_0^{x_m}\frac{x^3\,dx}{e^x-1}$$

Здесь $x=\frac{\theta}{T}=\frac{h\nu}{kT}$; $x_m=\frac{\theta_m}{T}=\frac{h\nu_m}{kT}$

ν_m — предельная частота колебаний для данного кристаллического тела. Интегрирование проводится в пределах $0\leqslant x\leqslant x_m$.

Величины $\frac{U-U_0}{T}=3U_D$ и др. вычисляются в соответствии с обычными термодинамическими уравнениями для различных значений $\frac{\theta_m}{T}$:

$$\frac{U-U_0}{T}=\frac{1}{T}\int_0^T C_v\,dT=\frac{3}{T}\int_0^T D\left(\frac{\theta}{T}\right)dT=\frac{3U_D}{T}$$

$$-\frac{F-U_0}{T}=\int\frac{dT}{T^2}\int_0^T C_v\,dT=3\int\frac{dT}{T^2}\int_0^T D\left(\frac{\theta_m}{T}\right)dT=\frac{3\Phi_D}{T}$$

$x_m=\frac{\theta_m}{T}$	C_v	$3\frac{U_D}{T}$	$\frac{3\Phi_D}{T}$	$S=3\frac{U-F}{T}$	$x_m=\frac{\theta_m}{T}$	C_v	$3\frac{U_D}{T}$	$\frac{3\Phi_D}{T}$	$S=3\frac{U-F}{T}$
0	5,96	5,961	—	—	1,6	5,27	3,126	2,386	5,512
0,1	5,96	5,739	15,93	21,67	1,7	5,19	2,995	2,201	5,196
0,2	5,95	5,526	12,02	17,55	1,8	5,10	2,867	2,033	4,900
0,3	5,94	5,317	9,82	15,14	1,9	5,01	2,742	1,880	4,622
0,4	5,92	5,115	8,32	13,44	2,0	4,92	2,626	1,743	4,369
0,5	5,89	4,917	7,20	12,12	2,1	4,83	2,516	1,617	4,133
0,6	5,86	4,726	6,320	11,05	2,2	4,74	2,409	1,503	3,912
0,7	5,82	4,540	5,605	10,15	2,3	4,65	2,307	1,399	3,706
0,8	5,78	4,362	5,011	9,373	2,4	4,55	2,207	1,302	3,509
0,9	5,74	4,190	4,508	8,698	2,5	4,44	2,110	1,214	3,324
1,0	5,68	4,021	4,081	8,102	2,6	4,34	2,019	1,133	3,152
1,1	5,62	3,858	3,699	7,557	2,7	4,24	1,931	1,058	2,989
1,2	5,55	3,699	3,368	7,067	2,8	4,14	1,846	0,990	2,836
1,3	5,49	3,549	3,079	6,628	2,9	4,04	1,766	0,926	2,692
1,4	5,42	3,402	2,822	6,224	3,0	3,945	1,689	0,8673	2,556
1,5	5,35	3,262	2,593	5,855	3,1	3,84	1,615	0,8130	2,428

Продолжение

$x_m = \frac{\theta_m}{T}$	C_v	$3\frac{U_D}{T}$	$\frac{3\Phi_D}{T}$	$S=3\frac{U-F}{T}$	$x_m = \frac{\theta_m}{T}$	C_v	$3\frac{U_D}{T}$	$\frac{3\Phi_D}{T}$	$S=3\frac{U-F}{T}$
3,2	3,74	1,544	0,7627	2,307	7,8	0,880	0,234	0,0805	0,3145
3,3	3,65	1,477	0,7164	2,193	8,0	0,831	0,220	0,0752	0,2952
3,4	3,55	1,413	0,6738	2,087	8,2	0,791	0,208	0,0710	0,2790
3,5	3,45	1,353	0,6330	1,986	8,4	0,751	0,196	0,0670	0,2630
3,6	3,36	1,295	0,5960	1,891	8,6	0,713	0,186	0,0630	0,2490
3,7	3,27	1,239	0,5618	1,801	8,8	0,675	0,175	0,0591	0,2341
3,8	3,18	1,185	0,5293	1,714	9,0	0,637	0,164	0,0555	0,2195
3,9	3,09	1,133	0,4997	1,633	9,2	0,599	0,154	0,0519	0,2059
4,0	3,00	1,083	0,4713	1,554	9,4	0,561	0,144	0,0483	0,1923
4,1	2,91	1,037	0,4453	1,482	9,6	0,524	0,134	0,0449	0,1789
4,2	2,83	0,994	0,4214	1,415	9,8	0,487	0,124	0,0417	0,1657
4,3	2,75	0,953	0,3989	1,352	10	0,451	0,1150	0,0386	0,1536
4,4	2,67	0,913	0,3778	1,291	11	0,343	0,0867	0,0289	0,1156
4,5	2,59	0,874	0,3580	1,232	12	0,267	0,0672	0,0224	0,0896
4,6	2,51	0,837	0,3392	1,176	13	0,210	0,0527	0,0175	0,0702
4,7	2,43	0,801	0,3215	1,123	14	0,168	0,0420	0,0140	0,0560
4,8	2,35	0,766	0,3047	1,071	15	0,137	0,0343	—	—
4,9	2,27	0,732	0,2888	1,021	16	0,113	—	—	—
5,0	2,20	0,702	0,2742	0,9762	17	0,094	—	—	—
5,2	2,06	0,644	0,2478	0,8918	18	0,079	—	—	—
5,4	1,94	0,595	0,2253	0,8203	19	0,067	—	—	—
5,6	1,82	0,548	0,2049	0,7529	20	0,058	—	—	—
5,8	1,70	0,504	0,1862	0,6902	21	0,0499	—	—	—
6,0	1,58	0,462	0,1689	0,6309	22	0,0433	—	—	—
6,2	1,48	0,426	0,1539	0,5799	23	0,0380	—	—	—
6,4	1,38	0,393	0,1409	0,5339	24	0,0335	—	—	—
6,6	1,30	0,366	0,1299	0,4959	25	0,0296	—	—	—
6,8	1,22	0,339	0,1197	0,4587	26	0,0262	—	—	—
7,0	1,138	0,313	0,1098	0,4228	27	0,0234	—	—	—
7,2	1,068	0,291	0,1015	0,3925	28	0,0211	—	—	—
7,4	1,001	0,270	0,0938	0,3638	29	0,0189	—	—	—
7,6	0,938	0,252	0,0869	0,3389	30	0,0172	—	—	—

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсолютная
  термодинамическая шкала температур 82
  энтропия 93
Абсолютный нуль температур 83, 93
Абсорбция 413
Авогадро число 564
Адиабатный процесс 42
Адсорбат 413, 417
  емкость монослоя 422
  коэффициент активности 419
  энергия взаимодействия 472
Адсорбенты
  удельная поверхность 413
  пористые и непористые 483
Адсорбционная азеотропия 499
Адсорбционное взаимодействие, типы 414 сл.
  водородная связь 415, 468 сл.
  дисперсионные силы 414, 460 сл.
  индукционные силы 414
  хемосорбция 416
  электростатические силы 414, 465 сл.
Адсорбционное равновесие 434, 478
  молекулярно-статистический расчет 478
Адсорбционный потенциал 461, 462
Адсорбционный слой 416
Адсорбция 412 сл.
  абсолютные величины 418, 442
  влияние температуры и растворимости 507 сл.
  — давления 417, 487, 490
  — природы поверхности 503 сл.
  — свойств раствора 503 сл.
  газов 416 сл., 419
  гиббсовская 442, 501, 503
  из растворов 496 сл.
  изостеры 457 сл.
  изотермы 416, 425, 430, 446, 449
  и размеры пор 487 сл., 490 сл., 503 сл.
  локализованная и нелокализованная 419
  методы определения 431 сл.
  обратимость 418
  паров 425 сл., 430
  полимолекулярная 425
  пористыми адсорбентами 483
  предельная 421
  степень заполнения поверхности 418
  теплота 423, 428, 456 сл.
Азеотропные растворы 188, 190
Активность(и) 202
  компонента раствора 195—197, 199
  коэффициент 126, 130, 196, 199
  неэлектролитов, расчет 201, 202

Активный уголь 484
Анализ
термический 359
физико-химический 155, 370 сл.
хроматографический 511
Ассоциация 155
Атермальные растворы 238
Аустенит 393

Беркенгейма правило 64
Бертло принцип 299
Бертоллиды 390
Больцмана
постоянная 102, 564
постулат 102
уравнение 102
Борна — Хабера цикл 62
Брунауэра, Эммета и *Теллера* уравнение 425, 428

Ван-дер-Ваальса уравнение 123 сл., 450
Вант-Гоффа — Димрота правило 272
Вант-Гоффа уравнение 229, 231, 244
Ван-Димтера уравнение 548 сл.
Вариантность системы 335
Вероятность термодинамическая 98, 101
Весы
Лэнгмюра — Адама 448
Мак-Бэна — Бакра 432
Весовые
доли 150
проценты 150
Вечный двигатель
второго рода 77
первого рода 31
Время
выхода 511
удерживания 523, 524, 534, 537

Второй закон термодинамики 74 сл.
аксиоматика 103 сл.
границы применимости 100
приложения 108 сл.
статистический характер 97 сл.
формулировки 76 сл.
Высаливание 214
Высокомолекулярные соединения 239

Газохроматографическое разделение смесей 510
Газ(ы)
адсорбция 416 сл., 419
давление 51, 196, 268, 439
диссоциация 256 сл., 323, 324
идеальный см. Идеальные газы
растворимость 172, 208—211, 214
расширение 25, 41, 52
реальные, дросселирование 144, 145
— уравнение состояния 127
смеси 174 сл., 419
теплоемкость 42
Гей-Люссака — Джоуля закон 51 сл.
Генри
закон 177, 208
коэффициент 177, 198, 209, 418, 481, 527, 537
уравнение 208, 416, 418, 421, 481
Генри — Дальтона закон 205
Гесса закон 54 сл., 57
Гетерогенные системы 329
Гиббса
правило фаз 329, 333, 335
уравнение 335, 442, 443
Гиббса — Гельмгольца уравнение 113 сл.
Гиббса — Дюгема уравнение 162, 172, 177, 189, 201, 351

Гиббса — Розебума треугольник 399
Гильдебрандта правило 135
Гистерезис капиллярной конденсации 493
Давление
внутреннее 39, 119, 120
жидкости 121, 154
газа 51, 439
критическое 268
осмотическое 226—229, 232, 244
парциальное 193, 196, 296
поверхностное 447
приведенное 130, 268
Дальтона закон 189
Дальтониды 390
Дебая функция 47, 71, 304, 573
Десорбция 493, 513
Детекторы для капиллярной хроматографии 517
Дизеля цикл 45
Джоуля — Томсона
коэффициент 145
эффект 144
Диаграмма(ы)
давление — состав 180, 182, 189, 193, 197, 201, 381
объемные 339, 344, 353, 354, 362, 401, 410
плавкости 383 сл., 386, 392
плоская 337
равновесия жидкость — пар 182
растворимости 406 сл.
Розебума 167
с областью расслаивания 378, 409, 410
состав — свойство 355, 388—395
состав — состав 178, 192
состав — температура кипения 184 сл., 189—194, 355

Диаграммы(а)
состав — теплота образования 237
состав — теплота смешения 182
состояния 337 сл., 343, 344, 347
— воды 343—345
— двойных систем 361—365, 366, 393 сл., 397
— построение 360
— серы 344, 345
— силикатной системы 395
— тройной системы 399 сл., 409
— энтропийная 97
фазовые, см. Диаграммы состояния
энтропийные 96
Дисперсионное взаимодействие 414, 460 сл.
Дисперсия света 414
Дисперсность 527
Диссоциация газов 256 сл., 323, 324
Диффузионный термоэффект Дюфура — Клузиуса 107
Диффузия 544 сл.
Дросселирование газов 144, 145
Жидкие растворы 385—387
равновесие с газами 208—215
— с твердыми веществами 215—246
Жидкости
ассоциация 155
взаимная растворимость 188—194, 377—379
внутреннее давление 121, 154
капиллярное поднятие 440
ограниченно растворимые 192
поверхностные явления 412

Законы, см. также Правила
Гей-Люссака — Джоуля 51 сл.

Законы
Генри 177, 208
Генри — Дальтона 205
Гесса 54 сл., 57
Дальтона 189
действия масс 250 сл., 278
Джоуля 51
Кирхгофа 68, 290, 322
Коновалова второй 188
— первый 184
Нернста 298 сл., 301
распределения 416
Рауля 175, 186, 231, 236, 241, 535
Рауля — Генри 177
смещения равновесия 147, 148
термодинамики 23, 30, 74, 91, 97, 103, 108, 298
Идеальные газы
адиабатическое расширение 42, 52
внутренняя энергия 51, 122
и первый закон термодинамики 50
изотермическое расширение 42, 52
определение 50
работа расширения 41, 52
теплоемкость 46, 52
термодинамические потенциалы 122
энтальпия 122 сл.
энтропийная константа 88
Идеальные газовые растворы (смеси) 168 сл.
Идеальные растворы 175 сл.
диаграммы «давление — состав» 176
— «состав — состав» 178
закон Генри 177
— Рауля 176, 177
отклонения от закона Рауля 176
парциальное давление 175
полное давление 178
химический потенциал 203
Идеальный кристалл 102
Изобара, уравнение 289
Изобарно-изотермический потенциал, см. Изобарный потенциал
Изобарный потенциал 124
зависимость от температуры 290 сл.
изменение 255
— в химических реакциях 248, 254—256, 303
— в ядерных превращениях 325, 326
приведенный 322
расслаивающегося раствора 351
расчет 298
стандартный 255, 282
Изобарный процесс 41, 89
Изостерическая теплота адсорбции 529, 530
Изостерический температурный коэффициент 456
Изостеры адсорбции 456 сл.
Изотермический процесс 42, 43, 89
Изотермы
адсорбции 416, 425, 430, 446, 449, 486 сл., 495, 505, 522
— газов 416 сл.
— общее уравнение 497
— паров 425 сл., 430
десорбции 495
поверхностного натяжения 446
химической реакции 255
Изохора, уравнение 289
Изохорно-изотермический потенциал, см. Изохорный потенциал
см. Изохорный потенциал
изменение 255
равновесных фаз 131
стандартный 283
Изохорный процесс 41

Импульсов пространство 316
Индукционные силы 414
Интерметаллические соединения 387, 388
Инфракрасные спектры
адсорбционных комплексов и поверхностных соединений 476 сл.
кремнезема 476
Испарение 132
Истинные молекулярные растворы 240
Калориметрия 72
Калориметры 72
Калорические коэффициенты 38, 40
Калория
теплотехническая и термохимическая 23, 564
Капиллярная
колонка 516
конденсация 490, 492 сл.
— гистерезис 493
Карно цикл 40, 44, 83
Катарометр 515
Квадруполи 471
Квантовое число
вращения 319
колебания 320
поступательного движения 316
Киреева метод 140
Кирхгофа закон 68, 290, 322
Киселева уравнение 431
Клапейрона — Клаузиуса уравнение 130, 132, 147, 187
Клапейрона — Менделеева уравнение 36, 119, 168, 209
Клаузиуса неравенство 84
Коацервация 243
Коллоидные системы 149
Комбинирование равновесий 282
графическое 296
Компонент, определение 331
Конноды (ноды) 357
Коновалова закон 182, 188
Константа(ы), см. также Коэффициенты, Числа
адсорбционного равновесия 498
Больцмана 102, 564
Генри 177, 198, 209, 418, 481, 527, 537
дисперсионного притяжения 460, 461
диссоциации термической 259
криоскопические 221
отталкивания 460—462
Планка 309, 564
равновесия ядерной реакции 326, 327
распределения 203, 206
универсальные 564
химическая истинная 139, 303
— условная 139
химического равновесия 250 сл., 257, 290 сл., 322, 331, 416, 420, 426
— — кажущаяся 264
энтропийная 88, 318
Концентрация
вещества 149—151
поверхностная 417, 420, 422, 499
Коэффициент(ы) см. также Константы, Числа
активности 126, 130, 196, 199
аффинности 489
вириальный 127 сл., 245
Джоуля — Томсона 145
диффузии 544, 546
изотермического сжатия 38
истинные 38
калорические 38, 40
летучести 126
осмотический 232
поверхностного вытеснения 500
поглощения 209, 212

Коэффициент (ы)
полезного действня обратного цикла Карно 44
— — тепловой машины 79, 80
— — холодильный 44
— — цикла Карно 43, 83
— — цикла Ренкнна 45
— — циклического процесса 81
распределення 205, 243, 273 сл.
температурный (изостерический) 456
теплопроводности 105
термические 38
термического расширения 37, 388
уравнения Темкина и Шварцмаиа 572
Кривизиа поверхностн 439—441, 492
Кривые
Гаусса 542, 546
иверсионные для воздуха 146
охлаждения 360
плавкости 389—391
потенциальные 463
распределеиия объема пор 495
Розебума 167
сопряженные 357
характеристические 489
хроматографическне 554
Криогидрат 359
Криоскопия 219, 221
Кристалл
идеальный 102
пористый 485
Критерий разделения 543
Критические
давлеиие 268
температура 268
температура растворения 193, 377, 378, 411
Критические точки Чернова 393
Круговой процесс 29
Кюри точкн 136

Ледебурит 394
Летучесть 124, 266
компонента идеального раствора 196
метод расчета 124, 125
реальных газов 127
Лииия
лнквидуса 356, 383
солидуса 383
Логарифмика Шредера 216
Льюиса метод расчета летучестн 124, 125
Лэнгмюра уравнеиие изотермы адсорбцни 421, 425, 498

Макроскопические снстемы 26
Машины
тепловые 42, 43
холодильные 44
«Мертвый объем» 453
Метастабнльные системы 345, 350
Методы
абсолютных энтропий 301
газо-хроматографический 554
детектировання 514
квантово-механический 20
Киреева 140
перекрестного днфференцирования 119
расчета летучести 124, 125
сравнения коэффнциентов 40
сравнительного расчета давления насыщенного пара 140
статистической физики (механики) 20, 27
термодинамнческнй 20

Методы
физико-химического исследования 20
циклов 252
Мнкросостояния 310
Модуль упругости 388
Молекулярный вес полимеров
определение 243—245
Мольные доли 150, 187, 189, 194, 199
Мольные объемные коицентрации 151, 199, 204, 231
Моляльность 151, 187, 199
Моляриость 151
Монослой
емкость 422
нерастворимые плеики 447
Монотропия 346 сл.

Набухание 242
Насыщенный раствор 215
Насыщенный пар
давление 133
— влияние посторониих газов 143
— зависимость от температуры 136
— влияние кривизиы поверхиости 491, 492
— над расслаивающимся раствором 379
— системы ацетон — хлороформ 189
— — сероуглерод — метилаль 189
плотность 134
Неравновесные процессы, термодинамика 104 сл.
Нернста
закон 298 сл.
цикл 303
Ноды 357
Объемные доли 151
Онзагера принцип 107
Ориентационное кулоновское взаимодействие 467
Осмометр 227
Осмос 227, 232
Осмотический коэффициент 232
Осмотическое давление 226—229, 232, 243
идеальных растворов 231
и концентрация 244
и температура 229
приведенное 244
растворов высокополимеров 243
термодииамика 229
Оствальда правило 347

Парциальные величины 165 сл.
Перегонка
с водяным паром 192, 194
фракционная 182 сл.
Переохлаждение 343
Плавление 132
Планка
константы 309, 564
постулат 91, 93, 299
функция 322
Планка — Ван-Лаара уравиеиие 226
Планка — Эйнштейна функция 47, 71, 304, 573
Поверхностная активность 445, 447
Поверхностная концентрации 417, 420, 422, 499
Поверхностно-актнвные вещества 443—445
Поверхностное давление монослоя 447
Поверхностное натяжение 412, 438, 459, 491
Поверхностно-инактивиые вещества 443—446
Поверхностные ивления 412 сл.

Поверхность
раздела 330, 412, 435, 437
удельная 422, 429
химическое модифицирование 474
Постоянные см. Константы, Коэффициенты, Числа
универсальная газовая 564
Постулат(ы)
Больцмана 102
Клаузиуса 76
Планка 91, 93, 299
Томсона 76, 104
Потенциал(ы)
адсорбционный 461
Бекингема 460
дисперсионных сил 461
Потенциал(ы)
изобарный см. Изобарный потенциал
изотермический см. Изотермический потенциал
изохорный см. Изохорный потенциал
полные 164
приведенный 322
сил отталкивания 461
термодинамические 115 сл.
химический см. Хим. потенциал
электрохимические 164
Правила см. также Законы
Беркенгейма 64
Вант-Гоффа — Димрота 272
Гильдебрандта 135
Оствальда 347
подвижного равновесия 147
прямолинейного диаметра 378
рычага (отрезков) 183, 357, 404
смещения равновесия Ле-Шателье—Брауна 148
Правила
Тарасенкова 410
Траубе 445
Трутона 134
фаз Гиббса 329, 333, 335
Предельно-разбавленные растворы 175, 179
Приведенные
давление 130, 268
осмотическое давление 244
потенциал 322
теплота 83, 93
температура 130
Принцип(ы)
Бертло 299
микроскопической обратимости 107
недостижимости абсолютного нуля 93
непрерывности 374
Онзагера 107
соответственных состояний 128
соответствия 374
«Пробег реакции» 248, 249, 255
Процесс(ы)
адиабатный 42
движущая сила 105
изобарный 41
изотермический 42, 89
изохорный 41
квазистатические 35
круговые 29, 85
направление 75, 100
неравновесные 104 сл.
обратимый 35
политропный 53
равновесный 33, 35
самопроизвольный 74, 92
стационарные 105
теплопроводности 76

Работа
адсорбции интегральная 455
— дифференциальная 456
гальванического элемента 293
изотермического цикла 254
максимальная 33
определение 40
полезная 111, 112
равновесного процесса 35
расширения 39, 41, 52
элементарная 40, 41
Равновесие
бинарный раствор — чистый компонент 174 сл.
в изолированных системах 86
комбинирование 282, 296
кристаллогидрат — раствор — пар 368
метастабильное (относительное) 348 сл.
механическое 438, 439
неустойчивое (лабильное) 348 сл.
поверхностного слоя с объемными фазами 434
раствор — газ 208
реакций диссоциации 259 сл.
— изотопного обмена 281 сл.
синтеза аммиака 264 сл.
— иодистого водорода 256 сл.
— трехокиси серы 263
стабильное 348 сл.
условия 116, 118
фаз механическое 350
— термическое 350
химическое в газах 266
— в жидкой фазе 269
— гетерогенное 277 сл.
Равновесие
— зависимость от температуры 288 сл.
— и третий закон 298
— методы расчета 256, 301, 306, 322
Разрыв
растворимости 193
сплошности 382
Равновесные процессы 33 сл.
Распределение по энергетическим уровням 310
Растворимость
газов 172, 208—211, 214
— в жидкостях 208
— влияние третьего компонента 214
— зависимость от давления 208, 226
— — от температуры 212 сл.
жидкостей
— и температура 193
— ограниченная 192
твердых веществ 215
— — зависимость от давления 225
— — — от природы растворителя 217
— — — от температуры 217
— — идеальная 217
— — неограниченная 383 сл.
— — ограниченная 377, 382, 384
Растворы
азеотропные 188, 190
активность компонента 195
атермальные 238
внутренняя устойчивость 351
высокомолекулярных веществ 239 сл.
жидкие см. Жидкие растворы
идеальные 175, 179 сл., 188—193, 236, 555—557

Растворы
концентрация, способы выражения 150 сл.
межмолекулярное взаимодействие 153
молекулярная пара 236
молекулярная структура 152
определение 149 сл.
параметры состояния 150
предельно разбавленные 175, 179
реальные 179
регулярные 234 сл.
температура
— затвердевания 219 сл.
— кипения 186
физико-химический анализ 155
Рауля закон 175, 186, 231, 236, 241
Рауля — Генри закон 177
Реакции
изотопного обмена 281, 323
«пробег» 248, 249, 255
тепловой эффект 55
термической диссоциации 258
экзотермические 57
эндотермические 57
ядерные 324
Регулярные растворы 234 сл.
Ректификация 186
Ренкина цикл 45
Свободная энергия см. Изохорный потенциал
Свойства
коллигативные 233
химических соединений (термодинамические) 566 сл.
экстенсивные 165
Система единиц СИ 20, 23, 83
Системы
бивариантные 335, 341
высокодисперсные 412
гомогенные и гетерогенные 26
двухкомпонентные 353 сл., 377 сл.
двухфазные 332
изолированные 27
инвариантные 355, 367
инконгруэнтные 365 сл.
коллоидные 149
конгруэнтные 363 сл.
макроскопические 26
метастабильные 345, 350
моновариантные 335, 341
нонвариантные 335, 342
однокомпонентные 337 сл.
однофазные 331
термодинамические 26
трехкомпонентные 398 сл.
условия равновесия 116, 118
Соединения
высокомолекулярные 239
экзотермические, эндотермические 60
Сольватация 155
ионов 272
Соотношение взаимности Онзагера 107
Состояния
идеального газа 51
неравновесные 27
параметры 36
равновесные 27, 36
стандартные 198
уравнения 27, 36
Сплавы металлов 387
Сродство к электрону 63
Стандартные
изобарный потенциал 255, 282
состояния 198

Стандартные
температура 60
теплоты образования 60
энтальпии образования 60
Статистическая сумма, см. Сумма состояний
Статистический вес 312, 320
Стекла пористые 484
Степень
дисперсности 412
диссоциации 256 сл.
заполнения поверхности 418
полимеризации 241, 245
полноты превращения 263
свободы 335, 341
Стирлинга уравнение 479
Сумма состояний 312, 314, 318, 478
вращательного движения 319
вычисление 315
колебательного движения 320
поступательного движения 315
связь с термодинамическими функциями 313
электронного возбуждения 321
Тарасенкова правило 410
Твердое тело
идеальное 91, 92
теплоемкость 92
энтропия 93
Твердые растворы 381 сл.
внедрения 382
выделение 223
замещения 382
зональная структура 384
непрерывный ряд 382
ограниченно растворимые 382
процесс упорядочения 391
разрыв сплошности 382
Твердые растворы
сверхструктуры 392
Температура
инверсии эффекта Джоуля — Томсона 146
кипения воды 83
криогидратная 359
критическая 268
перехода 344
плавления 133
приведенная 130
растворимости критическая 193, 377, 378, 411
термодинамическая шкала 81
характеристическая 47, 71
Теоремы
Карно 77, 81
Карно — Клаузиуса 79
Теория(и)
диффузионно-массообменная Ван-Димтера 540
Поляни 488—490
равновесной хроматографии 519
эквивалентных тарелок Мартина 540
«Тепловая смерть» 100
Теплоемкость
жидкого гелия 135
зависимость от давления 121
— от объема 121
— от температуры 46, 47
идеальных газов 52
истинная 46
кристаллических веществ 48, 93
мольная 46
определение 46, 73
политропного процесса 53
при постоянном давлении 40, 52
при постоянном объеме 39, 40, 52, 122, 314

Теплоемкость
средняя 47
Теплосодержание см. Энтальпия
Теплота
агрегатных превращений 49
адсорбции 423, 428, 456, 470, 471, 473, 482
— изостерическая 529, 530
изотермического возрастания давления 40
изотермического расширения 39
испарения 49, 133, 187
и работа 25
— — эквивалентность 28
— — элементарная 33
механический эквивалент 29
образования 56, 59, 60, 68
— атомная 62, 65
плавления 49, 93, 132, 223
приведенная 83, 93
разбавления 68
растворения 67, 528
— дифференциальная 68
— интегральная 67
сгорания 58
смачивания 459
смешения 240
сольватации 68
стандартная 60
химических реакций 55, 56, 58, 69
— — методы определения 72
— — система записи 56 сл.
Термические коэффициенты 36
Термодинамика
адсорбции 434
законы см. Законы термодинамики
многокомпонентных систем 159 сл.
Термодинамика
неравновесных процессов 104 сл.
осмотического давления 229
растворов 149 сл.
статистическая 28
техническая 28
химическая 28
ядерных реакций 324
Термодинамические
величины расчет 304, 309
вероятность состояния 98, 309
потенциалы 115
— идеальных газов 122
— применение 119
— реальных газов 122
свойства 117, 566
— адсорбционных систем 478
степени свободы 335
функции идеальных растворов 168 сл.
Термохимия 54
Термоэлектродвижущая сила 388, 392
Томсона постулат 76, 104
Точка(и)
возврата (угловые) 376
инверсии 145
Кюри 136
перитектические 368
растворимости критическая 411
сингулярные 375
сопряженные 357
тройная 83, 342, 344
фигуративная 182, 338, 377, 380, 385 сл., 401—403, 409
Чернова 393
эвтектическая 356
эвтектоидная 394

Траубе правило 445
Трутона правило 134
Удерживаемый объем 525, 538
Уравнения
адиабаты 52
активности 242
Больцмана 102
Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) 425, 428
Ван-дер-Ваальса 123 сл., 450
Ван-Димтера 548 сл.
Вант-Гоффа 229, 231, 244
Гаусса 542, 547
Генри 208, 416, 418, 421, 481
Гиббса 335
— адсорбционное 443
— поверхностного слоя 442
Гиббса — Гельмгольца 113 сл.
Гиббса — Дюгема 162, 172, 177, 189, 201, 351
— поверхностного слоя 442
Дебая 93, 304
Закура — Тетроде 318
Изобары Вант-Гоффа 289
изотермы адсорбции 496, 497
— — гиббсовской 501, 503
изохоры Вант-Гоффа 289
Кирквуда 461
Кирхгофа 68, 290, 322
Киселева 431
Клапейрона — Клаузиуса 130, 132, 147, 187
Коновалова 64
Кулона 467
Леннарда — Джонса 460
Лэнгмюра 421, 422, 498
мономолекулярной нелокализованной адсорбции 451
Уравнения
Планка — Ван-Лаара 226
Планка — Эйнштейна 47, 71, 304
полимолекулярной адсорбции (БЭТ) 425, 428
равновесной газовой хроматографии 520
Стирлинга 479
состояния 27, 36
термохимические 56
Фаулера — Гуггенгейма 431
Фика 546
Фрейндлиха 490
Хилла 451
хроматографической кривой 542
Эйнштейна 325
Уравнения состояния 27, 36
Ван-дер-Ваальса 36, 121, 123, 125
Клапейрона — Менделеева 36, 119, 168, 209
монослоя 447, 448
— связь с изотермой адсорбции 449 сл.
реального газа 126
фазы 117
Фаза, определение 329
Фазовые диаграммы системы 405 сл.
Фазовые переходы 130, 338
второго рода 135
первого рода 132
Фазовые превращения 89
Фазовые равновесия 329 сл.
Фаз правило см. Правило фаз
Фактор
емкости 41, 435, 441
интенсивности 41, 162, 438, 441
Фарадея число 293

Фаулера — Гуггенгейма уравнение 431
Феррит 394
Фигуративная точка 338, 354, 357, 377, 380, 385, 386
Фика уравнение 546
Флуктуации
концентрации 351
плотности 153, 350, 414
Формулы см. Уравнения
Фрейндлиха уравнение 490
Фугитивность см. Летучесть
Функции
Дебая 47, 71, 304, 573
Планка 322
Планка — Эйнштейна 47, 71, 304, 573
состава, гомогенная 351
термодинамическая 322
характеристические 108 сл., 115
Характеристическая кривая 489
Характеристические функции 108 сл., 115
Хемосорбция 416
Хилла уравнение 451
Химические переменные 248
Химический потенциал 159 сл., 163, 250, 311, 313, 346, 435, 436, 443, 453
адсорбата 480
в стандартном состоянии 278
идеального газа 479, 480
идеального раствора 203
и поверхностный слой 435, 436
неидеального раствора 195
связь с термодинамическими потенциалами 160
Химическое равновесие 247 сл.
в газовой фазе
— при высоком давлении 266
Химическое равновесие
в гетерогенной системе 277 сл.
в жидкой фазе 269
влияние температуры 288 сл.
константа 250, 257, 278, 290 сл., 322, 331, 416, 420, 426
— методы определения 285
расчет 256 сл.
— по абсолютным энтропиям 301
— по приближенным методам 306
— статистический 322
реакций изотопного обмена 281
Хроматограммы 511, 516, 522, 533
получение 514
размывание полос 539, 544
Хроматограф 514
Хроматография газовая 510 сл.
высота эквивалентной теоретической тарелки 543
газо-адсорбционная 511
газо-жидкостная (распределительная) 511
давление газа в колонке 534 сл.
идеальная (линейная) равновесная 518 сл.
— уравнение 520
капиллярная 517
качественный и количественный анализ 514 сл.
критерий разделения 543
методы детектирования 514
неидеальная 553
определение 510
применение к исследованию изотерм 552 сл.
теория тарелок 539
Цементит 394
Цеолиты 485 сл., 506

Цикл(ы)
Борна — Хабера 62
Дизеля 45
изотермический 254
Карно 40, 44, 83
Нернста 303
обратимый 44
Ренкина 45
силовые 45
термохимические 61
«углеродо-азотный» 328
холодильной машины 45
Число см. также Константы, Коэффициенты
Авогадро 564
степеней свободы 335, 341
Фарадея 293, 564
эквивалентных теоретических тарелок 543
Шредера логарифмика 216
Эбулиометрия см. Эбулиоскопия
Эбулиоскопическая постоянная 188
Эбулиоскопия 186, 188
Эвтектика 222
жидкая 356
твердая 356
Эвтектическая
смесь 222
точка 222, 225
Эвтектоидная точка 394
Эйнштейна уравнение 325
«Эквивалентная колонка» 540
Эквивалентность теплоты и работы 28 сл.
Экстракция 206
Электростатические силы 465
Энантиотропия 346
Энергия
адсорбции 460 сл., 472—474, 487
взаимодействия адсорбат — адсорбат 472
внутренняя 30, 109, 314
— идеального газа 51
— изолированной системы 32
— слоя 437
диссоциации 323
единицы измерения 565
закон сохранения 23, 24
кристаллической решетки 62, 63
поверхностная 437, 443
потенциальная 460, 461, 465, 481
— и кинетическая 479
свободная см. Изохорный потенциал
— изменение при адсорбции 453
— при постоянном давлении 112
химических связей 65, 66
Энтальпия
зависимость от температуры 50
идеального газа 122 сл.
мольная 50
определение 48
Энтропийная диаграмма состояния 97
Энтропийная единица 85
Энтропийная константа 318
идеального газа 88
Энтропийный множитель 423
Энтропия
абсолютные значения 91 сл.
адиабатной системы 86
адсорбции 456
«вращательная» 315, 319
выражение через сумму состояний 313

Энтропия
графическое вычисление 95
двухатомных газов 320
дифференциальная 482
единицы измерения 85
идеального газа 325
изменение в процессах 89, 106, 299
изолированной системы 101
испарения 134
квантово-статист. расчет 315 сл.
«колебательная» 320
кристаллической решетки 92
методы расчета 87 сл., 94
неравновесного процесса 105
образования, атомная 307
одноатомных газов 319
определение 85
поверхностная 437
«поступательная» 315, 318
реального газа 88 сл., 94
связь с изобарным потенциалом 313
системы 85
смешения 235
стандартная 95, 96
Эффект Джоуля — Томпсона 144
Эффективность газо-хроматографической колонки 544, 549
Эффективный объем тарелки 548

«Ящик Вант-Гоффа» 252

derevyaha

Яков Иванович Герасимов, Владимир Петрович Древинг, Евгений Николаевич Еремин, Андрей Владимирович Киселев, Владимир Петрович Лебедев, Георгий Митрофанович Панченков, Александр Иванович Шлыгин

КУРС ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

М., издательство „Химия", 1970 г.

УДК 541.1 (075-8)
592 с.

Редактор Г. Е. Лурье
Техн. редактор В. В. Коган
Корректоры Н. А. Козловская, Л. Е. Хохлова

Т-05051. Подписано к печати 7/X 1969 г.
Формат бумаги 60 × 90[1]/16. Печ. л. 37,0. Уч.-изд. л. 36,26.
Заказ 902. Цена 1 р. 37 к. Допечатка тиража 30 000 экз. Бум. тип. № 2.
Тем. план 1969 г. № 150.

Отпечатано с матриц Ленинградской типографии № 2 имени Евгении Соколовой в Ленинградской типографии № 14, «Красный Печатник» Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР. Московский пр., 91.